1934 21 ФЕВРАЛЯ — 21 FÉVRIER № 6

ДОКЛАДЫ
АКАДЕМИИ НАУК СССР

MATERIAL MYCOLOGICAL 12 APR. 1934 INSTITUTE

COMPTES RENDUS
DE L'ACADÉMIE DES SCIENCES DE L'URSS

НОВАЯ СЕРИЯ — NOUVELLE SÉRIE

Том I — Volume I

ОГЛАВЛЕНИЕ — SOMMAIRE

	стр.
Акад. И. М. Виноградов. Новые теоремы о распределении квадратичных вычетов	289
А. Н. Колмогоров. О сходимости рядов по ортогональным полиномам	291
С. Г. Михлин. Приведение основных задач плоской теории упругости к интегральному уравнению Фредгольма	295
В. Г. Гоголадзе. Общая задача интегрирования обобщенного волнового уравнения с переменными коэффициентами	301
Ю. А. Крутков. Доказательство главного свойства канонического распределения для произвольного аггрегата	305
С. З. Рогинский и А. Б. Шехтер. О рекомбинации атомов кислорода и водорода на металлах	310
И. Л. Кнунянц, Г. В. Челинцев и Е. Д. Осетрова. Новый синтез ацетопропилового спирта	312

	pag.
I. Vinogradow, de l'Académie. Nouveaux théorèmes sur la distribution des résidus quadratiques	290
A. Kolmogorov. Sur la convergence des séries de polynomes orthogonaux	294
S. Michlin. La reduction des problèmes plans fondamentaux de théorie de l'élasticité a une équation intégrale de Fredholm	298
V. Gogoladze. The General Problem of the Integration of a generalized Wave Equation with Variable Coefficients	304
G. Krutkow. Beweis der Haupteigenschaft der kanonischen Verteilung fur ein beliebiges Aggregat	307
S. Roginskij and A. Šechter. On the Recombination of Oxygen and Hydrogen Atoms on Metallic Surfaces	311
I. Knunjanz, G. Čelincev and E. Osetrova. A New Synthesis of acetopropyl alcohol	315

(См. на обороте)

ИЗДАТЕЛЬСТВО АКАДЕМИИ НАУК СССР
ЛЕНИНГРАД — LENINGRAD

(Продолжение)

	стр.
Акад. Н. Я. Демьянов и А. А. Иванов. О действии N_2O_3 на аллен и диметилбутадиен	318
И. Н. Назаров. О металлкетилах жирно-ароматического ряда	325
П. Н. Будников. К реакции восстановления сульфата натрия до сернистого натрия	332
Б. Д. Морозов. Стимулирующее действие эмбриональных экстрактов и тканей на регенерацию у амфибий	337
Р. М. Барцинский. О прорастании семян заразихи, поражающей подсолнечник	340
В. П. Поспелов. Имагинальная диапауза и бесплодие у бабочек	347
С. А. Чернов. К систематике и распространению *Agkistrodon (Ophidia)* в Советском Союзе	350
Е. П. Сластененко. Новый вид морской собачки из Черного моря, *Blennius Knipowitschi* Sp. N.	357
Хроника	358

	стр.
N. Demjanov, Mitglied der Akademie, und A. Ivanov. Über die Einwirkung von N_2O_3 auf Allen und Dimethylbutadien (Diisopropenyl)	328
I. Nazarov. Über Metallketyle der aliphatisch-aromatischen Reihe	329
P. Budnikov. On the Reaction of the Reduction of Sodium Sulphate to Sodium Sulphide	334
B. Morosov. Stimulation de régénération chez les amphibies par des tissus et extraits embryonnaires	339
R. Barcinskij. On the Germination of the Seeds of *Orobanche Cumana*	343
V. Pospelov. Imaginal Diapause and Sterility of Butterflies	349
S. Cernov. On the Systematics and Distribution of *Agkistrodon (Ophidia)* in the Soviet Union	358
E. Slastenenko. A New Blennioid Fish, *Blennius Knipowitschi* Sp. N., from the Black Sea	358
Announcement	358

ПРАВИЛА ДЛЯ АВТОРОВ

1. В „Докладах" помещаются предварительные сообщения или статьи-конспекты научных работников СССР, содержащие в краткой форме наиболее существенные результаты их работы в области математики, естествознания и теоретической техники.

2. Объем статьи не должен превышать 10 000 печ. знаков.

3. Статьи направляются для напечатания в „Докладах" или непосредственно в редакцию, или через действительных членов Академии Наук.

4. Статьи принимаются для напечатания по отзыву членов Редакционной коллегии или действительных членов Академии Наук по специальности.

5. Каждая статья печатается на русском и на одном из иностранных языков, французском, английском или немецком. Автор должен предоставить вместе с русским текстом статьи ее перевод или резюме на одном из указанных иностранных языков.

6. Объем перевода не должен превышать 10 000 печ. знаков, резюме — не более 6 000 печ. знаков.

7. Цитируемая литература должна быть автором указываема не в подстрочных примечаниях, а в конце статьи общим списком с обозначением в тексте статьи порядковой цифрой ссылки на цитируемую работу.

8. В конце статьи автором должно быть обозначено на русском и иностранном языках название и местонахождение научного учреждения, в котором произведена работа.

9. Иллюстрации в „Докладах" помещаются лишь в исключительных случаях.

10. Статьи должны быть доставляемы в совершенно готовом к печати виде (переписанными на машинке на одной стороне листа, через два переката).

11. В виду срочности издания корректуры статей авторам не посылаются.

12. Автор получает бесплатно 50 отдельных оттисков своей статьи.

Редакционная Коллегия просит действительных членов Академии Наук при направлении статей в „Доклады" для напечатания указывать на статьях дату их получения от авторов.

Доклады Академии Наук СССР 1934
Comptes Rendus de l'Académie des Sciences de l'URSS

МАТЕМАТИКА

И. М. ВИНОГРАДОВ

НОВЫЕ ТЕОРЕМЫ О РАСПРЕДЕЛЕНИИ КВАДРАТИЧНЫХ ВЫЧЕТОВ

§ 1. Обозначения. p простое > 13. Сравнения по модулю p пишем без указания модуля. При x, не делящемся на p, число x' определяется сравнением

$$xx' \equiv 1.$$

Вместо zx' иногда пишем $\frac{z}{x}$. Вводим обозначение:

$$f(a) = \sum_{x=0}^{p-1} \left(\frac{x(x+1)(x+a)}{p} \right).$$

§ 2. Оценка модуля суммы $f(a)$.

1. $f(1) = \left(\frac{-1}{p}\right)$; $|f(-1)| \leqq \left(1 + \left(\frac{-1}{p}\right)\right)\sqrt{p}$.

2. Если a, b, c несравнимы по модулю p, то

$$\sum_{x=0}^{p-1} \left(\frac{(x+a)(x+b)(x+c)}{p} \right) = \left(\frac{b-a}{p}\right) f\left(\frac{(c-a)}{(b-a)}\right).$$

3. Если a, b, c, d несравнимы по модулю p, то

$$\sum_{x=0}^{p-1} \left(\frac{(x+a)(x+b)(x+c)(x+d)}{p} \right) = \left(\frac{(d-a)(b-c)}{p}\right) f\left(\frac{(b-d)(c-a)}{(b-c)(d-a)}\right) - 1.$$

4. Пусть m и n несравнимы по модулю p. Тогда

$$\sum_{x=0}^{p-1} \left(\frac{(x+m)(x+n)}{p} \right) = \begin{cases} p-1, & \text{если } m-n \text{ делится на } p, \\ -1, & \text{если } m-n \text{ не делится на } p. \end{cases}$$

Считая a не делящимся на p и не равным ± 1, имеем:

$$[f(a)]^2 = \sum_{t=1}^{p-1} \left(\frac{t}{p}\right) \sum_{x=0}^{p-1} \left(\frac{(x+1)(x+a)(tx+1)(tx+a)}{p} \right) =$$

$$= \sum_{u=1}^{p-1} \left(\frac{u}{p}\right) \left(\frac{(au-1)(a-u)}{p} \right) f\left(\frac{(au-a)(u-1)}{(u-a)(au-1)}\right),$$

где случаи, когда $u = a$, или $u = a'$ исключаются. Число решений сравнения

$$(au-a)(u-1) \equiv s(u-a)(au-1)$$

не превосходит 2. Поэтому,

$$[f(a)]^2 \leqq 2 \sum_{s=0}^{p-1} |f(s)| \leqq 2\sqrt{p} \Sigma [f(s)^2],$$

Но имеем:

$$\sum_{a=0}^{p-1}[f(a)]^2=\sum_{a=0}^{p-1}\sum_{x=0}^{p-1}\sum_{y=0}^{p-1}\left(\frac{x(x+1)(x+a)\,y(y+1)(y+a)}{p}\right).$$

Откуда, суммируя сначала по a, а затем по x и y, выводим:

$$\sum_{a=0}^{p-1}[f(a)]^2<p^2.$$

Поэтому,

$$|f(a)|<\sqrt{2}\,p^{\frac{3}{4}}.$$

§ 3. Приложения. 1. Выбрав для каждого h_1, h_2, h_3 определенное значение среди чисел ± 1 и рассматривая сумму

$$\sum_{x=0}^{p-1}\left(1+\left(\frac{x+a}{p}\right)h_1\right)\left(1+\left(\frac{x+b}{p}\right)h_2\right)\left(1+\left(\frac{x+c}{p}\right)h_3\right)$$

убеждаемся, что число чисел x полной системы вычетов, удовлетворяющих условиям

$$\left(\frac{x+a}{p}\right)=h_1;\quad \left(\frac{x+b}{p}\right)=h_2;\quad \left(\frac{x+c}{p}\right)=h_3,$$

выражается формулой:

$$\frac{p-1}{8}+\frac{\theta}{5}p^{\frac{3}{4}};\quad |\theta|<1.$$

Подобные результаты получаются тем же методом и для вычетов и невычетов степени n, а также для первообразных корней.

2. Подобным же путем убеждаемся, что при несравнимых a, b, c, d число чисел x полной системы вычетов, удовлетворяющих условиям

$$\left(\frac{x+a}{p}\right)=h_1;\quad \left(\frac{r+b}{p}\right)=h_2;\quad \left(\frac{x+c}{p}\right)=h_3;\quad \left(\frac{x+d}{p}\right)=h_4,$$

выражается формулой:

$$\frac{p-1}{16}+\frac{\theta}{2}p^{\frac{3}{4}};\quad |\theta|<1.$$

Физико-математический институт
Академии Наук им. В. А. Стеклова.
Ленинград.

Поступило
1 II 1934.

MATHÉMATIQUES

NOUVEAUX THÉORÈMES SUR LA DISTRIBUTION DES RÉSIDUS QUADRATIQUES

Par I. VINOGRADOW, de l'Académie

Dans le présent travail je donne une démonstration élémentaire des expressions asymptotiques des sommes:

$$\sum\left(\frac{(x+a)(x+b)(x+c)}{p}\right)\sum\left(\frac{(x+a)(x+b)(x+c)(x+d)}{p}\right)$$

et quelques applications de ces sommes.

Institut physico-mathématique V. Stekloff
de l'Académie des Sciences. Leningrad.

Manuscrit reçu
le 1. II. 1934.

МАТЕМАТИКА

А. Н. КОЛМОГОРОВ

О СХОДИМОСТИ РЯДОВ ПО ОРТОГОНАЛЬНЫМ ПОЛИНОМАМ

(*Представлено академиком С. Н. Бернштейном 21 XII 1933*)

В недавно опубликованной заметке И. П. Натансон доказал, что ряды по ортогональным полиномам при любом суммируемом положительном весе $p(x)$ сходятся почти всюду к разлагаемой в ряд функции $f(x)$, если только эта последняя удовлетворяет условию Lipschitz'a с показателем α большим половины (1). Нашей задачей является показать, что тот же результат справедлив для каждой функции, удовлетворяющей условию Lipschitz'a с произвольно малым положительным показателем α. Мы доказываем даже несколько больше; именно, для сходимости почти всюду упомянутого выше ряда оказывается достаточным существование таких констант C и $\varepsilon > 0$, чтобы соотношение

$$|f(x'') - f(x')| \leqslant \frac{C}{\left|\lg|x'' - x'|\right|^{1+\varepsilon}} \qquad [1]$$

было справедливо при любых $x'' \neq x'$.

Напомним сначала основные относящиеся к вопросу определения. Пусть на интервалле (0, 1) задана положительная суммируемая функция

$$p(x) > 0.$$

Тогда можно, и при том, единственным способом, построить последовательность полиномов

$$\omega_0(x), \quad \omega_1(x), \ldots, \quad \omega_n(x), \ldots,$$

где $\omega_n(x)$ есть полином степени n, удовлетворяющую соотношениям

$$\left.\begin{aligned} &\int_0^1 p(x)\,\omega_i(x)\,\omega_j(x)\,dx = 0, \qquad i \neq j, \\ &\int_0^1 p(x)\,\omega_i^2(x)\,dx = 1. \end{aligned}\right\} \qquad [2]$$

Каждая функция $f(x)$, определенная на (0, 1), для которой произведение $p(x)\,f(x)$ суммируемо, порождает ряд

$$\sum_{n=0}^{\infty} c_n\,\omega_n(x), \qquad [3]$$

где

$$c_n = \int_0^1 p(x)\,f(x)\,\omega_n(x)\,dx. \qquad [4]$$

Теорема I. Если функция $f(x)$ удовлетворяет на (0,1) условию [1], то ряд [3] сходится к $f(x)$ почти всюду на (0,1).

Доказательство теоремы I будет основано на следующем предложении:

Теорема II. Ряд [3] сходится почти всюду, если только ряд

$$\sum_{n=1}^{\infty} c_n^2 (\lg n)^2 \qquad [5]$$

сходится.

Теорема II справедлива для произвольных систем функций ω_i, удовлетворяющих соотношениям [2], хотя бы они и не были полиномами, и произвольных коэффициентов c_n, независимо от того, получены ли они по формулам [4] исходя от какой-либо функции $f(x)$. Теорема эта является простым следствием известных результатов H. Rademacher'a и Д. Е. Меньшова. В самом деле, положим

$$y = \int_0^x p(x)\,dx. \qquad [6]$$

Без существенного ограничения общности можем предполагать, что

$$\int_0^1 p(x)\,dx = 1.$$

Тогда формула [6] определяет взаимно однозначное и непрерывное преобразование интервала (0,1) в самого себя. Важно отметить, что при этом преобразовании множества положительной меры на оси x-ов переходят в множества положительной меры на оси y-ов. Положим далее:

$$\omega_n(x) = \varphi_n(y).$$

Легко вывести из соотношений [2] соотношения:

$$\left.\begin{aligned} &\int_0^1 \varphi_i(y)\,\varphi_j(y)\,dy = 0, \qquad i \neq j, \\ &\int_0^1 \varphi_i^2(y)\,dy = 1. \end{aligned}\right\} \qquad [7]$$

Мы видим таким образом, что функции $\varphi_n(x)$ образуют ортогональную и нормированную систему функций на (0,1). Rademacher'ом и Д. Е. Меньшовым ([2]) было указано, что из сходимости ряда [5] вытекает сходимость почти всюду на (0, 1) ряда

$$\sum_{n=0}^{\infty} c_n \varphi_n(y). \qquad [8]$$

В силу сказанного выше, отсюда следует непосредственно и сходимость почти всюду ряда [3]. В самом деле,

$$\sum_{n=0}^{\infty} c_n \omega_n(x) = \sum_{n=0}^{\infty} c_n \varphi_n(y),$$

и, если бы ряд [3] расходился на множестве положительной меры на оси x-ов, то ряд [8] расходился бы на множестве положительной меры на оси y-ов, что, как сказано, невозможно. Таким образом, теорема II доказана.

Доказательство теоремы I. Если мы докажем, что в условиях теоремы ряд [3] сходится почти всюду, то из общих свойств ортогональных полиномов уже будет следовать, что ряд этот сходится почти всюду именно к функции $f(x)$. Следовательно, нам достаточно доказать в условиях теоремы I, что ряд [3] сходится почти всюду, а для этого по теореме II достаточно доказать сходимость ряда [5].

В силу условия [1] существует такая константа K, что для любого $n>1$ существует полином $P_n(x)$ степени n, удовлетворяющий на (0, 1) неравенству (3):

$$|f(x)-P_n(x)|\leqslant\frac{K}{(\lg n)^{1+\varepsilon}}. \qquad [9]$$

Так как сумма

$$s_n(x)=\sum_{k=0}^{k=n} c_k\,\omega_k(x)$$

осуществляет наилучшее квадратическое приближение функции $f(x)$ на (0, 1) при весе $p(x)$ среди всех полиномов n-ой степени, имеем далее:

$$R_n=\int_0^1 p(x)\,\{f(x)-S_n(x)\}^2\,dx\leqslant\int_0^1 p(x)\,\{f(x)-P_n(x)\}^2\,dx\leqslant$$

$$\leqslant\frac{K^2}{(\lg n)^{2+2\varepsilon}}\int_0^1 p(x)\,dx=\frac{K^2}{(\lg n)^{2+2\varepsilon}}. \qquad [10]$$

Из неравенства [10] вытекает непосредственно сходимость ряда

$$\sum_{n=1}^{\infty} R_n\frac{(\lg n)^{1+\varepsilon}}{n}. \qquad [11]$$

Заметим теперь, что

$$R_n=\sum_{k=n+1}^{\infty} c_k^2,$$

$$R_{n-1}-R_n=c_n^2.$$

Применяя к ряду [11] преобразование Абеля, заключаем поэтому, что ряд

$$\sum_{n=2}^{\infty} c_n^2\lambda_n, \qquad [12]$$

где

$$\lambda_n=\sum_{k=1}^{k=n-1}\frac{(\lg k)^{1+\varepsilon}}{k},$$

также сходится. Но так как λ_n возрастают быстрее, чем

$$(\lg n)^2,$$

то из сходимости ряда [12] вытекает сходимость ряда [5]. Этим, в силу сказанного ранее, и заканчивается доказательство теоремы I.*

Научно-исследовательский институт математики и механики при Гос. университете. Москва.

Поступило 21 XII 1933.

MATHÉMATIQUES

SUR LA CONVERGENCE DES SÉRIES DE POLYNOMES ORTHOGONAUX

Par A. KOLMOGOROV

(*Présenté par S. Bernstein, de l'Académie, le 21. XII. 1933*)

RÉSUMÉ

L'auteur considère les développements en séries de polynomes orthogonaux correspondant à un poids quelconque $p(x) > 0$ sommable sur le segment (0,1). En généralisant un résultat de I. Natanson, il démontre que le développement correspondant à une fonction $f(x)$ qui satisfait sur (0,1) à la condition

$$|f(x'') - f(x')| \leq \frac{C}{|\log|x'' - x'|^{1+\varepsilon}},$$

où C et $\varepsilon > 0$ sont des constantes données, converge presque partout vers la fonction $f(x)$.

Institut de mathématiques et de mécanique. Moscou.

Manuscrit reçu le 21. XII. 1933.

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА — LITTÉRATURE

[1] И. П. Натансон. ИМЕН, № 1, 1933, стр. 85—88. [2] H. Rademacher. Mathematische Annalen, 87 (1922), 112—138. — D. Menchoff. Fundamenta Mathematicae, 4 (1923), 82—105. [3] D. Jackson. The theory of approximation. New-York, 1933, p. 15, theorem VI.

---

* Указание на связь, существующую между проблемой, поставленной И. П. Натансоном, и результатом H. Rademacher'a, который использован в этой заметке, содержится также в рецензии на работу И. П. Натансона, данной J. Shohat в Zentralblatt für Mathematik [7 (1933), стр. 17]. Однако, эта рецензия содержит ряд утверждений с трудом поддающихся пониманию. Например, в ней утверждается, что для последовательности функций $\varphi_n(x)$ с интегрируемым квадратом из

$$\lim_{n\to\infty} \int_a^b \varphi_n^2(x)\,dx = 0$$

следует

$$\lim_{n\to\infty} \varphi_n(x) = 0$$

почти всюду на (a, b). Следующий пример противоречит этому утверждению:

$$\varphi_n(x) = 0, \quad \text{если } x < \frac{i}{2^k}, \quad \text{или } x \geq \frac{i+1}{2^k},$$

$$\varphi_n(x) = 1, \quad \text{если} \quad \frac{i}{2^k} \leq x < \frac{i+1}{2^k},$$

где

$$n = 2^k + i, \quad i = 0, 1, 2, \ldots, \quad 2^k - 1.$$

МАТЕМАТИКА

С. Г. МИХЛИН

ПРИВЕДЕНИЕ ОСНОВНЫХ ЗАДАЧ ПЛОСКОЙ ТЕОРИИ УПРУГОСТИ К ИНТЕГРАЛЬНОМУ УРАВНЕНИЮ ФРЕДГОЛЬМА

(*Представлено академиком А. Н. Крыловым 2 XII 1933*)

Основные задачи плоской теории упругости были предметом рассмотрения многих авторов. Первые значительные результаты были получены J. Hadamard (1) и G. Lauricella (2), которые свели задачу о напряжениях к интегральному уравнению Fredholm'a. Г. В. Колосов (3) впервые применил в плоской задаче теории упругости теорию функций комплексной переменной, решив с ее помощью несколько частных задач. Он же указал на возможность сведения задачи о напряжениях к интегральному уравнению применением операции D. Hilbert'a. Это указание использовал В. А. Фок (4), который, применяя операцию Hilbert'a и конформное преобразование области на круг, получил интегральные уравнения для задачи о напряжениях. Указанные авторы занимались только задачей о напряжениях для односвязных конечных областей. Наиболее значительные результаты были далее получены Н. И. Мусхелишвили (5). Применяя конформное отражение и интегралы типа Cauchy, Н. И. Мусхелишвили получает решение задач упругости — о смещениях и напряжениях* — для любой как конечной, так и бесконечной, односвязной области. Решает он эти задачи сведением их к интегральному уравнению для некоторой аналитической функции. В этой же работе Н. И. Мусхелишвили с исчерпывающей полнотой изучает аналитический характер решения для многосвязной области и доказывает единственность этого решения, но не дает никаких указаний относительно его нахождения. В настоящей заметке мы дадим решение основных задач теории упругости для области любой связности. Метод, который мы здесь применяем, является развитием метода Н. И. Мусхелишвили и связан с функцией Green'a рассматриваемой области.

Как показал Н. И. Мусхелишвили в цитированной нами статье, решение задач упругости сводится к следующему: найти аналитические функции $\varphi(z)$ и $\psi(z)$ не имеющие особых точек внутри области B и удовлетворяющих следующим условиям.

I. На контуре C области B имеет место равенство:

$$\varkappa\varphi(\zeta) - \overline{\zeta\varphi'(\zeta)} - \overline{\psi(\zeta)} = g(\zeta). \qquad [1]$$

Здесь $\varkappa$ постоянная, равная -1 в задаче о напряжениях и $\frac{\lambda+3\mu}{\lambda+\mu}$ в задаче о смещениях (λ и μ — постоянная Lamé); $g(\zeta)$ — заданная на контуре непрерывная функция.

II. $\varphi'(z)$ однозначна в B.

III. $\varkappa\varphi(z) - \overline{\psi(z)}$ однозначно в B.

IV. В задаче о напряжениях $g(\zeta)$ определена с точностью до некоторого постоянного слагаемого, причем эти постоянные могут быть различны на различных кривых, образующих контур C. Эти постоянные требуется определить так, чтобы $\varphi(z)$ была однозначна в B.

Последним вопросом мы заниматься здесь не будем. Укажем только, что такое определение постоянных всегда возможно.

* Задачей о смещениях (напряжениях) мы называем следующую задачу: найти распределение напряжений и деформаций внутри упругого тела, если даны смещения (напряжения) на его границе.

Пусть дана область B, которую мы всегда считаем ограниченной Пусть $z=x+iy$ и $\zeta=\xi+i\eta$ две независимые комплексные переменные $G(x, y; \xi, \eta)$ — функция Green'a области B. Будем для краткости обозначать ее $G(z; \zeta)$. Пусть

$$H(z; \zeta)=\int_a^z -\frac{\partial G}{\partial y}dx+\frac{\partial G}{\partial x}dy. \qquad [2]$$

$$M(z; \zeta)=G(z, \zeta)+iH(z, \zeta), \qquad [3]$$

где a некоторая фиксированная точка внутри B. Функция $M(z, \zeta)$ будет аналитической, вообще говоря, многозначной функцией z. Будем называть ее комплексной функцией Green'a области B. Будем считать ζ точкой контура C области B. Пусть ν означает внутреннюю нормаль к контуру, $\frac{\partial}{\partial\nu}=\cos(\nu, \xi)\frac{\partial}{\partial\xi}+\cos(\nu, \eta)\frac{\partial}{\partial\eta}$; $d\sigma=|d\zeta|$. Пользуясь известными свойствами функции Green'a можно получить следующие равенства.

Если $F(z)=u(z)+iv(z)$ аналитическая функция с однозначной и непрерывной вплоть до контура вещественной частью $u(z)$, то

$$\frac{1}{2\pi}\int_C u(\zeta)\frac{\partial M(z; \zeta)}{\partial\nu}d\sigma=F(z)-iv(a). \qquad [4]$$

Если $F(z)$ регулярна в B, то

$$\frac{1}{4\pi}\int_C F(\zeta)\frac{\partial M(z; \zeta)}{\partial\nu}d\sigma=F(z)-\frac{1}{2}F(a), \qquad [5]$$

$$\frac{1}{4\pi}\int_C \overline{F(z)}\frac{\partial M(z; \zeta)}{\partial\nu}d\sigma=\frac{1}{2}\overline{F(a)}. \qquad [6]$$

Заменим в равенстве [1] обе части им сопряженными, умножим как полученное равенство, так и равенство [1], на $\frac{1}{4\pi}\frac{\partial M(z; \zeta)}{\partial\nu}d\sigma$ и проинтегрируем по C. Пользуясь условиями III, можно показать, что равенство [5] и [6] остаются справедливыми, хотя $\varphi(z)$ и $\psi(z)$ могут быть многозначными. Можно далее положить

$$\varkappa\varphi(a)+\overline{\psi(a)}=0. \qquad [7]$$

В результате получим два равенства:

$$\psi(z)=\frac{1}{4\pi}\int_C \overline{\zeta}\frac{\partial M(z; \zeta)}{\partial\nu}\varphi'(\zeta)d\sigma=-\frac{1}{4\pi}\int_C \overline{g(\zeta)}\frac{\partial M(z, \zeta)}{\partial\nu}d\sigma=\Phi(z), \qquad [8]$$

$$\varphi(z)-\frac{1}{4\pi\varkappa}\int_C \zeta\frac{\partial M(z; \zeta)}{\partial\nu}\overline{\varphi'(\zeta)}d\sigma=\frac{1}{4\pi\varkappa}\int_C g(\zeta)\frac{\partial M(z, \zeta)}{\partial\nu}d\sigma=F(z). \qquad [9]$$

Равенство [8] определяет $\psi(z)$, если известно $\varphi'(z)$. Эту функцию мы определим из уравнения [9]. Пользуясь условием II и формулой [6] найдем

$$\varphi(z)-\frac{1}{4\pi\varkappa}\int_C(\zeta-z)\frac{\partial M(z; \zeta)}{\partial\nu}\overline{\varphi'(\zeta)}d\sigma-\frac{z}{2\varkappa}\overline{\varphi'(a)}=F(z).$$

Дифференцируя это равенство и устремляя z к контуру, получим функциональное уравнение:

$$\varphi'(z)-\frac{1}{\varkappa}\int_C k(z; \zeta)\overline{\varphi'(\zeta)}d\sigma-\frac{1}{2\varkappa}\overline{\varphi'(a)}=F'(z), \qquad [10]$$

где

$$k(z; \zeta)=\frac{1}{4\pi}\frac{\partial}{\partial z}\left\{(\zeta-z)\frac{\partial M(z; \zeta)}{\partial\nu}\right\}.$$

Можно показать, что $k(z;\zeta)$ и $F'(z)$ непрерывны на контуре, если угол (ν, ξ) и функция $g(\zeta)$ имеют непрерывные вторые производные по дуге контура. Положим

$$\varphi'(z)=\vartheta(z)+l, \qquad [11]$$

где l — постоянная, определяемая равенством:

$$l-\frac{1}{2\varkappa}\overline{l}=\frac{1}{2\varkappa}\overline{\varphi'(a)}. \qquad [12]$$

Замечая, что, по формуле [4], $\frac{1}{4\pi}\int\limits_C \frac{\partial M(z;\zeta)}{\partial\nu}d\sigma=\frac{1}{2}$, найдем интегральное уравнение для $\vartheta(z)$:

$$\vartheta(z)-\frac{1}{\varkappa}\int\limits_C k(z;\zeta)\,\overline{\vartheta(\zeta)}\,d\sigma=F'(z). \qquad [13]$$

Ядро $k(z;\zeta)$ в случае многосвязной области B многозначно как функция от z. Уравнение [13] приобретает определенный смысл, если провести в B разрезы, делающие невозможными обходы вокруг внутренних контуров, и выбрать определенную ветвь функции $k(z;\zeta)$. Если $\vartheta(z)$ найдено из уравнения [13], это же уравнение дает аналитическое продолжение $\vartheta(z)$ внутрь области B. Можно показать, что, как этого требует условие II, разрезы могут быть заранее выбраны так, что при аналитическом продолжении $\vartheta(z)$ будет однозначной. Из теоремы единственности решения задач упругости следует, что уравнение [12] всегда имеет единственное решение.

Когда $\vartheta(z)$ определена, равенства [11] и [12] дают

$$l-\frac{1}{\varkappa}\overline{l}=\frac{1}{2\varkappa}\overline{\vartheta(a)}. \qquad [14]$$

В задаче о смещениях $\varkappa>1$ и уравнение [14] всегда определяет l. Таким образом, задача о смещениях всегда имеет решение. В задаче о напряжениях $\varkappa=-1$, и равенство [12] дает условие, необходимое и достаточное для разрешимости задачи. Это условие состоит в том, что $\vartheta(a)$ вещественно. Можно показать, что это условие эквивалентно следующему

$$\int\limits_C R(g(\zeta))\,d\xi+I(g(\zeta))\,d\eta=0, \qquad [15]$$

выражающему равенство нулю главного момента внешних сил, приложенных к телу.

Определив $\varphi'(z)$, найдем $\varphi(z)$ из [9] и $\psi(z)$ из [8]. Определенные таким образом, они удовлетворяют условию III и равенству [7].

Если область B — бесконечная, так что $z=\infty$ есть внутренняя точка области, к условиям I—IV необходимо прибавить условие.

V. Функция $\varphi'(z)$ имеет на бесконечности нуль по крайней мере второго порядка.

Полагаем в этом случае в [9] $z=\infty$ и результат вычитаем из [9].

Получаем:

$$\varphi(z)-\varphi(\infty)-\frac{1}{4\pi\varkappa}\int\limits_C\zeta\left\{\frac{\partial M(z;\zeta)}{\partial\nu}-\frac{\partial M(\infty;\zeta)}{\partial\nu}\right\}\overline{\varphi'(\zeta)}\,d\sigma=F(z). \qquad [16]$$

В силу равенства [6] формула [16] эквивалентна следующей:

$$\varphi(z) - \varphi(\infty) - \frac{1}{4\pi\varkappa}\int_C (\zeta - z)\left\{\frac{\partial M(z;\zeta)}{\partial \nu} - \frac{\partial M(\infty;\zeta)}{\partial \nu}\right\}\overline{\varphi'(\zeta)}\,d\sigma = F(z). \quad [17]$$

Наконец, дифференцируя [17] и устремляя z к контуру, получим интегральное уравнение:

$$\varphi'(z) - \frac{1}{\varkappa}\int_C k_1(z;\zeta)\,\overline{\varphi'(\zeta)}\,d\sigma = F'(z), \quad [18]$$

где

$$k_1(z;\zeta) = \frac{\partial}{\partial z}\left\{(\zeta - z)\left[\frac{\partial M(z;\zeta)}{\partial \nu} - \frac{\partial M(\infty;\zeta)}{\partial \nu}\right]\right\}.$$

При аналитическом продолжении внутрь области B, которое можно осуществить с помощью того же равенства [18], $\varphi'(z)$ имеет на бесконечности корень не ниже второй кратности, как того требует условие V. Отметим, что для разрешимости задачи о напряжениях условие [15] в этом случае не необходимо.

В заключение отметим, что из наших результатов получаются, как частные случаи, результаты В. А. Фока и Н. И. Мусхелишвили, относящиеся к односвязным областям.

Сейсмологический институт
Академии Наук. Ленинград.

Поступило из „Известий Академии Наук“
по мат.-ест. отд. (ИМЕН) 2 XII 1933.

MATHÉMATIQUES

LA RÉDUCTION DES PROBLÈMES PLANS FONDAMENTAUX DE THÉORIE DE L'ÉLASTICITÉ A UNE ÉQUATION INTÉGRALE DE FREDHOLM

Par S. MICHLIN

(*Présenté par A. Krylov, de l'Académie, le 2. XII. 1933*)

Comme l'a montré N. Muschelišvili (5) la solution des problèmes d'élasticité se réduit à ceci: trouver des fonctions analytiques $\varphi(z)$ et $\psi(z)$ n'ayant pas de points singuliers à l'intérieur du domaine B et satisfaisant aux conditions suivantes:

I. Sur le contour C du domaine B a lieu l'égalité:

$$\varkappa\varphi(\zeta) - \overline{\zeta\varphi'(\zeta)} - \overline{\psi(\zeta)} = g(\zeta). \quad [1]$$

Ici $\varkappa$ est une constante, égale à -1 dans le problème des tensions et à $\frac{\lambda + 3\mu}{\lambda + \mu}$ dans le problème des déplacements (λ et μ sont les constantes de Lamé), $g(\zeta)$ est une fonction continue donnée sur le contour C.

II. $\varphi'(\zeta)$ est uniforme dans B.

III. $\varkappa\varphi(\zeta) - \overline{\psi(z)}$ est uniforme dans B.

IV. Dans le problème des tensions $g(\zeta)$ est définie à un certain terme constant près, ces constantes pouvant d'ailleurs être différentes sur les diverses courbes formant le contour C. On exige de déterminer ces constantes de telle sorte, que $\varphi(z)$ soit uniforme dans B.

Nous n'envisagerons pas ici cette dernière question. Nous nous bornerons à indiquer que pareille détermination de constantes est toujours possible.

Soit donné un domaine B que d'ici là nous prenons pour borné. Soient $z = x + iy$ et $\zeta = \xi + i\eta$ deux variables complexes indépendantes, $G(x, y; \xi, \eta)$ la fonction de Green dans le domaine B. Nous la désignerons pour plus de brièveté par $G(z; \zeta)$. Soit

$$H(z; \zeta) = \int_a^z -\frac{\partial G}{\partial y}\,dx + \frac{\partial G}{\partial x}\,dy, \qquad [2]$$

$$M(z; \zeta) = G(z; \zeta) + iH(z, \zeta), \qquad [3]$$

où a est un certain point fixé à l'intérieur de B. La fonction $M(z, \zeta)$ sera une fonction analytique, en général multiforme de z. Nous l'appellerons fonction complexe de Green du domaine B. Nous considérerons ζ comme un point du contour C domaine B. Soit ν la normale intérieure au contour, $\frac{\partial}{\partial \nu} = \cos(\nu, \xi)\frac{\partial}{\partial \xi} + \cos(\nu, \eta)\frac{\partial}{\partial \eta}$; $d\sigma = |d\zeta|$. En utilisant les propriétés bien connues des fonctions de Green, on peut obtenir les égalités suivantes:

Si $F(z) = u(z) + iv(z)$ est une fonction analytique avec une partie réelle uniforme et continue jusqu'au contour $u(z)$ on a

$$\frac{1}{2\pi}\int_C u(\zeta)\frac{\partial M(z; \zeta)}{\partial \nu}\,d\sigma = F(z) - iv(a). \qquad [4]$$

Si $F(z)$ est régulière en B,

$$\frac{1}{4\pi}\int_C F(\zeta)\frac{\partial M(z; \zeta)}{\partial \nu}\,d\sigma = F(z) - \frac{1}{2}F(a), \qquad [5]$$

$$\frac{1}{4\pi}\int_C \overline{F(\zeta)}\frac{\partial M(z; \zeta)}{\partial \nu}\,d\sigma = \frac{1}{2}F(a). \qquad [6]$$

Remplaçons dans l'égalité [1] les deux parties par celles qui leur sont conjuguées, multiplions tant l'égalité obtenue que l'égalité [1] par $\frac{1}{4\pi}\frac{\partial M(z; \zeta)}{\partial \nu}\,d\sigma$ et intégrons le long de C. Faisant usage de la condition III, on peut montrer que les égalités [5] et [6] restent valables, encore que $\varphi(z)$ et $\psi(z)$ puissent être multiformes. On peut de plus poser

$$\varkappa\varphi(a) + \overline{\psi(a)} = 0. \qquad [7]$$

Comme résultat nous obtenons les deux égalités:

$$\psi(z) + \frac{1}{4\pi}\int_C \zeta\frac{\partial M(z; \zeta)}{\partial \nu}\varphi'(\zeta)\,d\sigma = -\frac{1}{4\pi}\int_C \overline{g(\zeta)}\frac{\partial M(z; \zeta)}{\partial \nu}\,d\sigma = \Phi(z) \qquad [8]$$

$$\varphi(z) - \frac{1}{4\pi\varkappa}\int_C \zeta\frac{\partial M(z; \zeta)}{\partial \nu}\overline{\varphi'(\zeta)}\,d\sigma = \frac{1}{4\pi\varkappa}\int_C g(\zeta)\frac{\partial M(z, \zeta)}{\partial \nu}\,d\sigma = F(z). \qquad [9]$$

L'égalité [8] détermine $\psi(z)$, pourvu que $\varphi'(z)$ soit connue. Cette fonction, nous la déterminerons de l'équation [9]. Faisant usage de la condition II et de la formule [6], nous trouverons

$$\varphi(z) - \frac{1}{4\pi\varkappa}\int_C (\zeta - z)\frac{\partial M(z; \zeta)}{\partial \nu}\overline{\varphi'(\zeta)}\,d\sigma - \frac{z}{2\varkappa}\overline{\varphi'(a)} = F(z).$$

Différentiant cette équation et faisant tendre z vers le contour, nous obtiendrons l'équation fonctionnelle

$$\varphi'(z) - \frac{1}{\varkappa}\int_C k(z; \zeta)\overline{\varphi'(\zeta)}\,d\sigma - \frac{1}{2\varkappa}\overline{\varphi'(a)} = F'(z), \qquad [10]$$

où

$$k(z;\zeta)=\frac{1}{4\pi}\frac{\partial}{\partial z}\left\{(\zeta-z)\frac{\partial M(z;\zeta)}{\partial \nu}\right\}.$$

On peut montrer que $k(z,\zeta)$ et $F'(z)$ sont continues sur le contour, si l'angle (ν,ξ) et la fonction $g(\zeta)$ ont leurs secondes dérivées continues par rapport à l'arc du contour. Posons

$$\varphi'(z)=\vartheta(z)+l, \qquad [11]$$

où l est une constante déterminée par l'égalité

$$l-\frac{1}{2\varkappa}\overline{l}=\frac{1}{2\varkappa}\overline{\varphi'(a)}. \qquad [12]$$

Eu égard à ce que, selon la formule [4], $\frac{1}{4\pi}\int_C \frac{\partial M(z;\zeta)}{\partial \nu}d\sigma=\frac{1}{2}$, nous trouverons l'équation intégrale pour $\vartheta(z)$:

$$\vartheta(z)-\frac{1}{\varkappa}\int_C k(z;\zeta)\,\overline{\vartheta(\zeta)}\,d\sigma=F'(z). \qquad [13]$$

Le noyau $k(z;\zeta)$ dans le cas d'un domaine B multiplement connexe est multiforme comme fonction de z. L'équation [13] acquiert un sens défini si l'on effectue dans B des coupures supprimant toute possibilité de tours complets à décrire autour des contours intérieurs et que l'on choisisse une branche déterminée de la fonction $k(z;\zeta)$. Si $\vartheta(z)$ est trouvée de l'équation [13], cette même équation fournit un prolongement analytique de $\vartheta(z)$ dans l'intérieur du domaine B. On peut montrer que, ainsi que l'exige la condition II, les coupures peuvent être choisies à l'avance de telle façon que $\vartheta(z)$ obtenue par ce prolongement analytique soit uniforme. Du théorème de l'unicité de la solution des problèmes de l'élasticité il suit que l'équation [12] a toujours une solution unique.

Lorsque la fonction $\vartheta(z)$ est déterminée, les égalités [11] et [12] donnent.

$$l-\frac{1}{\varkappa}\overline{l}=\frac{1}{2\varkappa}\overline{\vartheta(a)}. \qquad [14]$$

Dans le problème des déplacements $\varkappa>1$ et l'équation [14] détermine toujours l. Ainsi donc, le problème des déplacements a toujours une solution. Dans le problème des tensions $\varkappa=-1$ et l'égalité [12] donne la condition nécessaire et suffisante pour la résolubilité du problème: cette condition consiste en ce que $\vartheta(a)$ doit être réel. On peut montrer que cette condition est équivalente à la suivante:

$$\int_C R[g(\zeta)]\,d\xi+I[g(\zeta)]\,d\eta=0, \qquad [15]$$

qui exprime l'égalité à zéro du moment principal des forces extérieures appliquées au corps.

Ayant déterminé $\varphi'(z)$ nous trouverons $\varphi(z)$ de [9] et $\psi(z)$ de [8]. Ainsi déterminées, elles satisfont à la condition III et à l'égalité [7].

Par une méthode analogue on peut résoudre des problèmes plans de théorie de l'élasticité aussi bien dans le cas d'un domaine infini.

Notons pour terminer que de nos résultats dérivent comme cas particuliers ceux de V. Fock et de N. Muschelišvili se rapportant aux domaines simplement connexes.

Institut Séismologique
de l'Académie des Sciences.
Leningrad.

Manuscrit reçu
le 2. XII. 1933.

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА — LITTÉRATURE

[1] J. Hadamard. Sav. Etrangers, 33, № 4, 1908, p. 128. [2] G. Lauricella. Acta Mathematica, 32, 1909, p. 201. [3] Г. В. Колосов. Об одном применении теории функций комплексной переменной к плоскостной задаче математической теории упругости. Юрьев, 1909. G. Kolosov. Sur une application de la théorie des fonctions d'une variable complexe à un problème plan de théorie de l'élasticité. Jurjev (Dorpat), 1909. [4] V. Fock. C. R., t. 182, p. 264, 1926. [5] N. Muschelišvili. Math. Ann., Bd 107, H. 2, 1932, S. 282.

МАТЕМАТИКА

В. Г. ГОГОЛАДЗЕ

ОБЩАЯ ЗАДАЧА ИНТЕГРИРОВАНИЯ ОБОБЩЕННОГО ВОЛНОВОГО УРАВНЕНИЯ С ПЕРЕМЕННЫМИ КОЭФФИЦИЕНТАМИ

(*Представлено академиком И. М. Виноградовым 4 II 1934*)

В нашем сообщении „Проблема Коши для «обобщенного» волнового уравнения" мы разбирали решение задачи интегрирования уравнения

$$A_1\frac{\partial^2 u}{\partial x^2}+A_2\frac{\partial^2 u}{\partial y^2}+A_3\frac{\partial^2 u}{\partial z^2}+a_1\frac{\partial u}{\partial x}+a_2\frac{\partial u}{\partial y}+a_3\frac{\partial u}{\partial z}+a_4 u=\frac{1}{c^2}\frac{\partial^2 u}{\partial t^2} \qquad [1]$$

при начальных условиях

$$u|_{t=0}=f(x, y, z), \quad \frac{\partial u}{\partial t}|_{t=0}=F(x, y, z), \qquad [2]$$

где A_i, a_i, c функции точки.

В настоящей статье мы имеем ввиду дать решение двух других задач интегрирования этого уравнения:

1) Общая задача Коши или задача интегрирования уравнения [1] при условии

$$u|_{t=T(x, y, z)}=f(x, y, z), \frac{\partial u}{\partial t}|_{t=T(x, y, z)}=F(x, y, z). \qquad [3]$$

2) Задача Goursat, т. е. задача интегрирования уравнения [1] при условии

$$u|_{t=\tau(x, y)}f(x, y, z), \qquad [4]$$

т. е. задача о построении решения, если задана в качестве начального условия величина самой неизвестной функции на некотором гиперконусе характеристик. Эта задача встречается при интегрировании уравнений гиперболического типа по методу J. Hadamard. Для уравнения

$$\Delta u=\frac{1}{c^2(x, y, z)}\frac{\partial^2 u}{\partial t^2}$$

эта задача решена проф. С. Л. Соболевым.

Введем функции $\sigma(M, M_0)$ и $\tau(M, M_0)$, свойства которых изложены в работе „Проблема Коши для «обобщенного» волнового уравнения“.

Как было указано в той же работе, имеет место формула:

$$u(M_0, t) = \frac{1}{4\pi}\int\int_S \left\{[u]\,P(\sigma) - \sigma[P(u)] - \sigma P(\tau)\left[\frac{\partial u}{\partial t}\right] + [u]\,\sigma R\right\} + \frac{1}{4\pi}\int\int\int_v [u]\,M(\sigma)\,dv, \qquad [5]$$

где

$$[u] = u(x, y, z, t - \tau(M, M_0)).$$

Пусть

$$t = T(x, y, z) \qquad [6]$$

поверхность, несущая начальные данные. Возьмем уравнение поверхности S в виде

$$t - \tau(M, M_0) - T(M) = 0. \qquad [7]$$

Первый член правой части формулы [5] для рассматриваемых задач представляет собою известную функцию. В случае проблемы Коши на поверхности [6] дано значение u и $\frac{\partial u}{\partial t}$

$$u|_{t=T(M)} = f(x, x, z), \quad \frac{\partial u}{\partial t}|_{t=T(M)} F(x, y, z).$$

На этой поверхности имеем:

$$\frac{\partial u(M, T(M))}{\partial x} = \left[\frac{\partial u(M, T(M))}{\partial x}\right] + \left[\frac{\partial u(M, T(M))}{\partial t}\right]\frac{\partial T}{\partial x}$$

или,

$$\left[\frac{\partial u}{\partial x}\right] = \frac{\partial f}{\partial x} - \left[\frac{\partial u}{\partial t}\right]\frac{\partial T}{\partial x}. \qquad [8]$$

Подставляя это выражение и аналогичные ему выражения для

$$\left[\frac{\partial u}{\partial y}\right], \quad \left[\frac{\partial u}{\partial z}\right]$$

в формулу [5] и принимая во внимание [7] и [8], получим:

$$u(M_0, t) = \frac{1}{4\pi}\int\limits_{t-T(M)=\tau}\int\limits_{(M, M_0)}\left\{f(M)\,P(\sigma) - \sigma P(f) - \sigma(P(\tau) - P(T))\,F(M) + \sigma f R\right\} + \frac{1}{4\pi}\int\limits_{\tau(M, M_0)}\int\int\limits_{\leq t-T(M)}[u]\,M(\sigma)\,dv. \qquad [9]$$

Это интегральное уравнение легко разрешается методом последовательных приближений и имеет единственное решение.

Переходя к решению задачи Goursat, имеем для нашего случая:

$$t = T(M) = \tau(M, Q) = \tau_1.$$

Формула [9] в этом случае дает:

$$u(M_0, t) = \frac{1}{4\pi}\int\limits_{\tau(M, Q)+\tau(M, M_0)=t}\int\left\{u(M, \tau(M, Q))\,P(\sigma) - \sigma P(u(M, \tau(M, Q)) - \right.$$
$$\left. - \sigma P(\tau)\frac{\partial u(M, \tau(M, Q))}{\partial t} + u(M, \tau(M, Q))\,\sigma R\right\} + \frac{1}{4\pi}\int\limits_{\tau(M, M_0)}\int\limits_{\leq t-\tau(M, Q)}\int[u]\,M(\sigma)\,dv.$$

Если вспомнить, что на поверхности

$$t = \tau(M, Q) = \tau$$

дано

$$u = f(x, y, z),$$

получим:

$$u(M_0, t) = \frac{1}{4\pi} \iint_{t(M, M_0)+\tau(M, Q)=t} \left\{ f(M) P(\sigma) - \sigma P(f) - \sigma (P(\tau) - P(\tau_1)) \left[\frac{\partial u}{\partial t} \right] + \right.$$
$$\left. + \sigma f(M) R \right\} + \frac{1}{4\pi} \iiint_{\tau(M, M_0) < t - \tau(M, Q)} [u] M(\sigma)\, dv. \qquad [10]$$

В нашем пространстве с метрикой

$$ds^2 = \frac{dx^2}{A_1(x, y, z)} + \frac{dy^2}{A_2(x, y, z)} + \frac{dz^2}{A_3(x, y, z)}$$

$P(\tau) - P(\tau_1)$ на поверхности $t = \tau + \tau_1$

обращается в роль

Действительно, подставляя в выражение $P(\tau) - P(\tau_1)$ выражения для

$$\frac{dy\, dz}{\sqrt{A_2 A_3}} = ds \cos Nx, \quad \frac{dz\, dx}{\sqrt{A_3 A_1}} = ds \cos Ny, \quad \frac{dx\, dy}{\sqrt{A_1 A_2}} = ds \cos Nz$$

и пользуясь тем, что

$$\cos Nz = -\left(\frac{\partial \tau}{\partial x} + \frac{\partial \tau_1}{\partial x}\right) \sqrt{A_1} \Big/ \sqrt{A_1 \left(\frac{\partial \tau}{\partial x} + \frac{\partial \tau_1}{\partial x}\right)^2 + A_2 \left(\frac{\partial \tau_1}{\partial y} + \frac{\partial \tau}{\partial y}\right)^2 + A_3 \left(\frac{\partial \tau}{\partial z} + \frac{\partial \tau_1}{\partial z}\right)^2} \text{ и т. д.,}$$

получим для разности

$$P(\tau) - P(\tau_1) = \frac{\sqrt{A_1 A_2 A_3}}{\sqrt{A_1 \left(\frac{\partial (\tau + \tau_1)}{\partial x}\right)^2 + A_2 \left(\frac{\partial (\tau + \tau_1)}{\partial y}\right)^2 + A_3 \left(\frac{\partial (\tau + \tau_1)}{\partial z}\right)^2}} \times$$
$$\times \left\{ \left[A_1 \left(\frac{\partial \tau}{\partial x}\right)^2 + A_2 \left(\frac{\partial \tau}{\partial y}\right)^2 + A_3 \left(\frac{\partial \tau}{\partial z}\right)^2 \right] - \right. \qquad [11]$$
$$\left. - \left[A_1 \left(\frac{\partial \tau_1}{\partial x}\right)^2 + A_2 \left(\frac{\partial \tau_1}{\partial y}\right)^2 + A_3 \left(\frac{\partial \tau_1}{\partial z}\right)^2 \right] \right\},$$

откуда, благодаря уравнению Jacobi-Hamilton'a для τ и τ_1

$$A_1 \left(\frac{\partial \tau}{\partial x}\right)^2 + A_2 \left(\frac{\partial \tau}{\partial y}\right)^2 + A_3 \left(\frac{\partial \tau}{\partial z}\right)^2 = \frac{1}{c^2}$$
$$A_1 \left(\frac{\partial \tau_1}{\partial x}\right)^2 + A_2 \left(\frac{\partial \tau_1}{\partial y}\right)^2 + A_3 \left(\frac{\partial \tau_1}{\partial z}\right)^2 = \frac{1}{c^2}, \qquad [12]$$

окончательно получим равенство:

$$u(M_0, t) = \frac{1}{4\pi} \iint_{\tau(M, Q)+\tau(M, M_0)=t} \left\{ f(M) P(\sigma) - \sigma P(f) + f \sigma R \right\} + \frac{1}{4\pi} \iiint_{\tau(M, Q)+\tau(M, M_0) \leqslant t} [u] M(\sigma)\, dv.$$

Это интегральное уравнение разрешается методом последовательных приближений и имеет единственное решение. Существование решения можно легко доказать при помощи теории запаздывающих потенциалов, распространенной на уравнение [1].

Физико-математический институт
Академии Наук им. В. А. Стеклова.
Ленинград.

Поступило
4 II 1934.

THE GENERAL PROBLEM OF THE INTEGRATION OF A GENERALIZED WAVE EQUATION WITH VARIABLE COEFFICIENTS

By V. GOGOLADZE

(*Communicated by I. Vinogradow, Member of the Academy, 4. II. 1934*)

We consider the equation:

$$L(u) = A_1(x, y, z)\frac{\partial^2 u}{\partial x^2} + A_2(x, y, z)\frac{\partial^2 u}{\partial y^2} + A_3(x, y, z)\frac{\partial^2 u}{\partial z^2} + a_1(x, y, z)\frac{\partial u}{\partial x} + a_2(x, x, z)\frac{\partial u}{\partial y} + a_3(x, y, z)\frac{\partial u}{\partial z} + a_4(x, y, z)u = \frac{1}{c^2(x, y, z)}\frac{\partial^2 u}{\partial t^2}. \quad [1]$$

We solve two problems for equation [1].

1) The general problem of Cauchy, i. e. the integration problem of the equation [1] under conditions

$$u|_{t=T(x, y, z)} = f(x, y, z), \quad \frac{\partial u}{\partial t}|_{t=T(x, y, z)} = F(x, y, z). \quad [2]$$

2) The problem of Goursat, i. e. the integration problem of the equation [1] on condition that the values of the initial function u are given on a certain hypercone of characteristics.

The problem of Cauchy is reduced to the integral equation

$$u(M_0, t) = \frac{1}{4\pi}\iint\limits_{t-T(M)=\tau(M, M_0)} \{f(M)P(\sigma) - \sigma P(f) - \sigma(P(\tau)(M, M_0)) - P(T(M))F(M) + f\sigma R\} + \frac{1}{4\pi}\iiint\limits_{t(M, M_0)\leq t-T(M)} [u]M(\sigma)\,dv. \quad [3]$$

The problem of Goursat is reduced to the integral equation

$$u(M_0, t) = \frac{1}{4\pi}\iint\limits_{\tau(M, Q)+\tau(M, M_0)=t} \{f(M)P(\sigma) - \sigma P(f) + \sigma f R\} + \frac{1}{4\pi}\iiint\limits_{\tau(M, Q)+\tau(M, M_0)\leq t} [u]M(\sigma)\,dv, \quad [4]$$

where

$$[u] = (x, y, z, t-\tau),$$

$$\sigma = \sqrt{\frac{\int_{s_0}^{s}\left\{\left(a_1 - \frac{\partial A_1}{\partial x}\right)\frac{\dot{x}}{A_1} + \left(a_2 - \frac{\partial A_2}{\partial y}\right)\frac{\dot{x}}{A_2} + \left(a_3 - \frac{\partial A_3}{\partial z}\right)\frac{\dot{r}}{A_3}\right\}ds}{n(M_0)\sin\vartheta_0 e^{s_0}}}{n(M)\sin\vartheta\sqrt{A_1^{\circ}A_2^{\circ}A_3^{\circ}}} \quad [5]$$

$$M(\sigma) = \frac{\partial^2 A_1\sigma}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 A_2\sigma}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 A_3\sigma}{\partial z^2} - \frac{\partial a_1\sigma}{\partial x} - \frac{\partial a_2\sigma}{\partial y} - \frac{\partial a_3\sigma}{\partial z} + a_4\sigma,$$

$$R = \left(\frac{\partial A}{\partial x} - a_1\right)dy\,dz + \left(\frac{\partial A_2}{\partial y} + a_2\right)dz\,dx + \left(\frac{\partial A_3}{\partial z} - a_3\right)dx\,dy,$$

$$P = A_1\frac{\partial}{\partial x}dy\,dz + A_2\frac{\partial}{\partial y}dz\,dx + A_3\frac{\partial}{\partial z}dx\,dy,$$

$$M = M(x, y, z), \; t = T(x, y, z),$$

is a hypersurface carrying the initial data.

These integral equations [3], [4] are easily solved by the method of successive approximations and have unique solutions. The existence of a solution of the problem is proved by means of the theory of retarding potentials extended to equation [1].

Physico-Mathematical Institute of the Academy of Sciences. Leningrad.

Received 4. II. 1934.

ФИЗИКА

Ю. А. КРУТКОВ

ДОКАЗАТЕЛЬСТВО ГЛАВНОГО СВОЙСТВА КАНОНИЧЕСКОГО РАСПРЕДЕЛЕНИЯ ДЛЯ ПРОИЗВОЛЬНОГО АГГРЕГАТА

(Представлено академиком С. И. Вавиловым, 23 I 1934)

§ 1. Пусть система состоит из N слабо связанных одинаковых подсистем (аггрегат) (1). Гамильтонова функция имеет, следовательно, вид

$$H=\sum_{1}^{N} h(p_r, q_r), \qquad [1]$$

где p_r, q_r обозначает совокупность переменных, характеризующих подсистему. Пусть черта обозначает среднее по каноническому собранию. Мы хотим доказать, что для больших N

$$\frac{\overline{E^n}-E_m^n}{E_m^n}=0\left(\frac{1}{N}\right); \qquad [2]$$

здесь E_m то значение энергии, для коего плотность вероятности для энергии наибольшая:

$$e^{\Lambda(\psi-E)}\,\omega(E)=\text{Max.}, \qquad [3]$$

следовательно

$$\frac{\omega'(E_m)}{\omega(E_m)}=\Lambda. \qquad [4]$$

$\left(\Lambda=\frac{1}{\Theta}=\frac{1}{kT}\right.$, $\omega(E)\,dE$ фазовый объем между „поверхностями“ $H=E$ и $\left.H=E+dE\right)$; кроме того полагаем, что целое положительное число n мало по сравнению с N.

§ 2 (2). Для больших N и E имеем для $\omega(E)$ асимптотическое выражение:

$$\omega(E)\sim\frac{e^{\Lambda E}[f_0(\Lambda)]}{\sqrt{2\pi N\chi''(\Lambda)}}, \qquad [5]$$

верное до величины порядка N^{-1}. Здесь $\chi(\Lambda)=\Lambda\frac{E}{N}+\log f_0(\Lambda)$, $f_0(\Lambda)$ интеграл состояния для подсистемы

$$f_0(\Lambda)=\int_0^\infty e^{-\Lambda\varepsilon}\,\omega_0(\varepsilon)\,d\varepsilon \qquad [6]$$

и Λ дано соотношением

$$\chi'(\Lambda)=\frac{E}{N}+\frac{f_0'(\Lambda)}{f_0(\Lambda)}=0. \qquad [7]$$

Из [5] легко получаем:

$$\frac{\omega'(E)}{\omega(E)}=\Lambda, \qquad [8]$$

т. е. E_m, как видно из сравнения [4] и [8], удовлетворяет уравнению [7].

§ 3. Имеем:

$$E = \sum_1^N \varepsilon_r. \qquad [9]$$

Следовательно:

$$E^n = \sum \frac{n!}{\alpha_1! \dots \alpha_N!} \varepsilon_1^{\alpha_1} \dots \varepsilon_N^{\alpha_N},$$

причем $\Sigma \alpha_r = n$. Мы имеем:

$$\overline{E^n} = \frac{\int \dots \int e^{-\Lambda E} E^n \Pi dq_r \Pi dq_r}{\int \dots \int e^{-\Lambda E} \Pi dq_r \Pi dq_r}, \qquad [10]$$

или, вводя фазовые объемы подсистем $\omega_0(\varepsilon)$:

$$\overline{E^n} = \frac{\int_0^\infty \dots \int_0^\infty e^{-\Lambda \Sigma \varepsilon_r} (\Sigma \varepsilon_r)^n \Pi \omega_0(\varepsilon_r) d\varepsilon_r}{\int_0^\infty \dots \int_0^\infty e^{-\Lambda \Sigma \varepsilon_r} \Pi \omega_0(\varepsilon_r) d\varepsilon_r}. \qquad [10']$$

Введем следующие функции:

$$f_s(\Lambda) = \int_0^\infty e^{-\Lambda \varepsilon} \varepsilon^s \omega_0(\varepsilon) d\varepsilon \quad (s = 0, 1, \dots, n). \qquad [11]$$

Тогда имеем:

$$\overline{E^n} = \frac{1}{{f_0}^N} \sum \frac{N!}{\Pi a_r!} \frac{n!}{\Pi (r!)^{a_r}} \Pi f_r^{a_r}, \qquad [10'']$$

где суммирование берется при условиях

$$\Sigma a_r = N, \qquad \Sigma r a_r = n. \qquad [12]$$

Выделим для больших N из [10''] главный член и оценим сумму остаточных членов, полагая

$$f_s(\Lambda) \leqslant M \qquad 13]$$

для всех s. Главный член получим, когда a_0 наименьшее:

$$a_0 = N - n, \quad a_1 = n, \quad a_2 = 0, \quad a_3 = 0, \dots \qquad [14]$$

Он, таким образом, равен:

$$\frac{N!}{(N-n)!} {f_0}^{N-n} {f_1}^n \sim N^n {f_0}^{N-n} {f_1}^n. \qquad [15]$$

В остаточных членах полагаем:

$$a_0 = N - n + \delta, \quad a_1 = n + \delta_1, \quad a_2 = \delta_2, \dots \qquad [16]$$

и получаем для общего члена для больших N:

$$\frac{N!\, n!}{(N-n+\delta)!\ (n+\delta_1)!\ \delta_2! \dots (2!)^{\delta_2} \dots} {f_0}^{N-n+\delta} {f_1}^{n+\delta_1} {f_2}^{\delta_2} \dots < N^{n-\delta} M^N. \qquad [17]$$

δ принимает значения 1, 2, ..., $n-1$ ($\delta=0$ дает главный член). Таким образом, сумма остаточных членов меньше, чем

$$N^{n-1}M^N\sum_0^{n-2}N^{-\delta}\sim N^{n-1}M^N. \qquad [18]$$

Таким образом, мы получили:

$$\overline{E^n}=\frac{f_1{}^n N^n}{f_0{}^N}\left[1+0\left(\frac{1}{N}\right)\right]. \qquad [19]$$

Согласно [11] имеем:

$$f_1(\Lambda)=-f_0'(\Lambda),$$

и согласно [7] и [8]:

$$\frac{f_1{}^n N^n}{f_0{}^n}=E_m^n,$$

т. е. [2] доказано.

§ 4. Если написать [11] в виде интегралов Стильтьеса

$$f_s(\Lambda)=\int_0^\infty e^{-\Lambda\varepsilon}\varepsilon^s\,dw(\varepsilon), \qquad [20]$$

то доказательство годится и для дискретных состояний, если только видоизменить должным образом формулы § 2 (3).

Физико-математический институт
Академии Наук им. В. А. Стеклова.
Ленинград.

Поступило
23 I 1934.

PHYSIK

BEWEIS DER HAUPTEIGENSCHAFT DER KANONISCHEN VERTEILUNG FÜR EIN BELIEBIGES AGGREGAT

Von G. KRUTKOW

(*Vorgelegt von S. Wawilow, Mitglied der Akademie, d. 23. I. 1934*)

§ 1. Das System bestehe aus N lose gekoppelten gleich beschaffenen Teilsystemen (Aggregat) (1). Die Hamiltonsche Funktion hat also die Gestalt:

$$H=\sum_1^N h(p_r, q_r), \qquad [1]$$

wo p_r, q_r die Gesamtheit der das Teilsystem charakterisierenden Variabeln bezeichnen. Bedeutet ein Querstrich Mittelung über die kanonische Gesamtheit, so soll für grosse N bewiesen werden:

$$\frac{\overline{E^n}-E_m{}^n}{E_m{}^n}=O\left(\frac{1}{N}\right). \qquad [2]$$

Hier ist E_m der Wert der Energie, für den die Wahrscheinlichkeitsdichte der Energie

$$e^{\Lambda(\psi-E)}\omega(E) \qquad [3]$$

den grössten Wert hat, also

$$\frac{\omega'(E_m)}{\omega(E_m)}=\Lambda; \qquad [4]$$

$\left(\Lambda = \frac{1}{\Theta} = \frac{1}{kT}\right.$, $\omega(E)\,dE$ ist die Phasenausdehnung zwischen den „Flächen“ $H = E$ und $H = E + dE\Big)$; ferner setzen wir voraus, dass die ganze positive Zahl n klein gegen N ist.

§ 2. (2) Für grosse N und E hat man für $\omega(E)$ den asymptotischen Ausdruck:

$$\omega(E) \sim \frac{e^{\Lambda E}[f\Lambda_0(\Lambda)]^N}{\sqrt{2\pi N \chi''(\Lambda)}}, \qquad [5]$$

der bis auf Grössen von der Ordnung N^{-1} richtig ist. Es ist hier $\chi(\Lambda) = \Lambda\frac{E}{N} + \log f_0(\Lambda)$, $f_0(\Lambda)$ ist das Zustandsintegral des Teilsystems

$$f_0 = \int_0^\infty e^{-\Lambda\varepsilon}\omega_0(\varepsilon)\,d\varepsilon, \qquad [6]$$

und Λ bestimmt sich aus

$$\chi'(\Lambda) = \frac{E}{N} + \frac{f_0'(\Lambda)}{f_0(\Lambda)} = 0. \qquad [7]$$

Aus [5] erhält man leicht

$$\frac{\omega'(E)}{\omega(E)} \sim \Lambda, \qquad [8]$$

d. h. E_m genügt der Gleichung [7], wie der Vergleich von [4] und [8] zeigt

§ 3. Wir haben:

$$E = \sum_1^N \varepsilon_r, \qquad [9]$$

also

$$E^n = \sum \frac{n!}{\alpha_1! \dots \alpha_N!}\varepsilon_1^{\alpha_1} \dots \varepsilon_N^{\alpha_N},$$

wobei $\Sigma\alpha_r = n$ ist. Es ist:

$$\overline{E^n} = \frac{\int\cdots\int e^{-\Lambda E} E^n \,\Pi\, dp_r \,\Pi\, dq_r}{\int\cdots\int e^{-\Lambda E}\,\Pi\, dp_r\,\Pi\, dq_r}, \qquad [10]$$

oder, wenn man die Phasenausdehnungen der Teilsysteme $\omega_0(\varepsilon)$ einführt:

$$\overline{E^n} = \frac{\int_0^\infty\cdots\int_0^\infty e^{-\Lambda\Sigma\varepsilon_r}(\Sigma\varepsilon_r)^n\,\Pi\omega_0(\varepsilon_r)\,d\varepsilon_r}{\int_0^\infty\cdots\int_0^\infty e^{-\Lambda\Sigma\varepsilon_r}\,\Pi\omega_0(\varepsilon_r)\,d\varepsilon_r}. \qquad [10']$$

Wir führen die Funktionen

$$f_s(\Lambda) = \int_0^\infty e^{-\Lambda\varepsilon}\varepsilon^s\omega_0(\varepsilon)\,d\varepsilon \qquad (s = 0,1,\dots n) \qquad [11]$$

ein. Dann hat man

$$\overline{E^n} = \frac{1}{f_0^N}\sum\frac{N!}{\Pi a_r!}\frac{n!}{\Pi(r!)^{a_r}}\Pi f_r^{a_r}, \qquad [10'']$$

die Summation ausgeführt unter den Bedingungen

$$\sum a_r = N, \quad \sum r a_r = n. \qquad [12]$$

Wir wollen nun für grosse N das Hauptglied in [10″] herausheben und die Summe der Restglieder abschätzen, wobei wir

$$f_s(\Lambda) \leqslant M \qquad [13]$$

für alle s voraussetzen. Das Hauptglied wird erhalten, wenn a_0 den kleinsten Wert hat:

$$a_0 = N - n, \quad a_1 = n, \quad a_2 = 0, \quad a_3 = 0, \ldots; \qquad [14]$$

es ist also gleich

$$\frac{N!}{(N-n)!} f_0^{N-n} f_1^{n} \sim N^n f_0^{N-n} f_1^{n}. \qquad [15]$$

In den Restgliedern setzen wir

$$a_0 = N - n + \delta, \quad a_1 = n + \delta_1, \quad a_2 = \delta_2, \ldots \qquad [16]$$

und erhalten für das allgemeine Glied für grosse N

$$\frac{N!\,n!}{(N-n+\delta)!\,(n+\delta_1)!\,\delta_2! \ldots (2!)^{\delta_2}} \ldots f_0^{N-n+\delta} f_1^{n+\delta_1} f_2^{\delta_2} \ldots < N^{n-\delta} M^N. \qquad [17]$$

Nun kann δ die Werte $1, 2, \ldots, n-1$ annehmen ($\delta = 0$ gibt das Hauptglied). Es ist also die Summe der Restglieder kleiner als

$$N^{n-1} M^N \sum_0^{n-2} N^{-\delta} \sim N^{n-1} M^N. \qquad [18]$$

Wir haben somit erhalten:

$$E^n = \frac{f_1^n N^n}{f_0^n} \left[1 + O\left(\frac{1}{N}\right)\right]. \qquad [19]$$

Nun ist laut [11]

$$f_1(\Lambda) = -f_0'(\Lambda)$$

also laut [7] und [8]

$$\frac{f_1^n N^n}{f_0^n} = E_m^n,$$

womit [2] bewiesen ist.

§ 4. Schreibt man [11] in Form Stieltjesscher Integrale

$$f_s(\Lambda) = \int_0^\infty e^{-\Lambda\varepsilon} \varepsilon^s \, dw(\varepsilon), \qquad [20]$$

so gilt der Beweis auch für diskrete Zustände, wenn man nur noch die Formeln des § 2 entsprechend modifiziert (3).

Physikalisch-mathematisches Institut der Akademie der Wissenschaften. Leningrad.

Eingegangen d. 23. I. 1934.

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА — LITERATUR

[1] P. Hertz. Statistische Mechanik. SS. 541, 566, 572. [2] ДАН-А, 1933, № 1, стр. 3. C. R. de l'Ac. d. Sci. de l'URSS, sér. A, 1933, № 1, p. 3. — Z. f. Phys., 81, 377, 1933. [3] s. auch R. H. Fowler. Statistische Mechanik für die Methode von Darwin-Fowler.

С. З. РОГИНСКИЙ и А. Б. ШЕХТЕР

О РЕКОМБИНАЦИИ АТОМОВ КИСЛОРОДА И ВОДОРОДА НА МЕТАЛЛАХ

(*Представлено академиком Н. Н. Семеновым 20 I 1934*)

Процесс рекомбинации атомов на поверхностях принято считать весьма специфичным. Так, например, по Бонгеферу (1) скорость рекомбинации водорода на металлах вариирует в весьма широких пределах (ряд Бонгефера). Еще более разительные факты получены были Тэйлером и Лэвином (2), сравнившими скорости рекомбинации атомов водорода с рекомбинацией радикала OH с водородом на нескольких поверхностях. Помимо специфичности эти авторы подчеркивают параллелизм активности в рекомбинационном процессе с активностью в определенных группах каталитических реакций.

Аналогичные данные разбросаны в других работах, причем между результатами отдельных авторов имеются явные противоречия.

Для теории гетерогенных реакций представляется интересным разобраться в факторах, определяющих специфичность этих простейших поверхностных реакций.

С этой точки зрения интересным представлялось исследование процесса на сравнимых поверхностях в широком температурном интервале.

В работе, проведенной в ЛИХФ, нами была исследована рекомбинация атомов кислорода на платине и палладии и атомов водорода на платине, железе и серебре. Концентрация атомов измерялось по диффузионному методу Вредэ (3). О рекомбинации атомов на проволоке из соответствующего металла можно было судить по разогреву проволочек (изменение температуры проволочек измерялось по изменению их сопротивления с помощью моста Витстона).

Оказалось, что процесс рекомбинации во всех исследованных случаях имеет небольшой, но отчетливый температурный коэффициент, соответствующий теплоте активации порядка 2000 кал.

Вследствие этого, при комнатных температурах рекомбинируют 1 из 7, 1 из 10 атомов. При температурах порядка 700° C на платине и палладии рекомбинируют и отдают проволочке свою энергию, практически, все атомы, ударяющиеся о поверхность проволоки. В этом можно убедиться, подсчитав концентрацию атомов по разогреву проволочки с помощью элементарных газо-кинетических соображений, зная поверхность проволочки, давление газа и концентрацию атомов.

Это дает возможность, в свою очередь, по количеству тепла, полученного проволокой от рекомбинации атомов, измерять концентрацию атомов.

В таблице приведены наряду со значениями концентраций атомов O и H, измеренными по Вредэ, значения для этих концентраций, вычисленные по нагреву проволочек при различных температурах.

Выводы

1) Процесс рекомбинации атомов на металлах заключает стадию, требующую затраты энергии порядка 2000 кал.

Газ	Металл	Температура °C	Концентрация атомов, вычисленная по разогреву проволочек в %	Концентрация атомов, измеренная по методу Вредэ в %
O_2	Pt	200	1.6 ± 0.2	10 ± 3
		650	9.5 ± 0.5	
		850	9.9 ± 0.5	
O_2	Pd	200	1.3 ± 0.2	7 ± 2
		600	5.7 ± 0.3	
		850	6 ± 0.3	
H_2	Pt	150	1.2 ± 0.2	6 ± 2
		400	1.7 ± 0.2	
		900	7.3 ± 0.4	

2) Имеются указания на несоответствие с рядом Бонгефера для водорода (зависящее, вероятно, от различия методов работы).

3) Рекомбинация атомов на проволочках может быть использована для абсолютного метода измерений концентраций.

Исследование будет продолжаться в сторону изучения новых систем и изучения зависимости эффекта от концентрации атомов.

Институт химической физики.
Ленинград.

Поступило
20 I 1934.

CHEMICAL PHYSICS

ON THE RECOMBINATION OF OXYGEN AND HYDROGEN ATOMS ON METALLIC SURFACES

By S. ROGINSKIJ and A. ŠECHTER

(*Communicated by N. Semenov, Member of the Academy, 20.I.1934*)

SUMMARY

The recombination of atoms on solid surfaces is generally held to be a very specific reaction the rate of which varies widely in transitions from one system to another (the Bonhoeffer series for metals for hydrogen atoms) and is sometimes considered to run parallel to the catalytic properties of the surfaces (recombination of OH with H). In the present work the process of recombination of atoms on metallic filaments has been studied within a large temperature interval. The proof of the recombination was the self-heating of the filaments in the atomic stream (their electric resistance was measured by a Wheatstone bridge). The concentration of atoms was determined by the diffusion method of Wrede.

Experimental results. 1) The process of recombination contains in all cases studied a stage involving an energy of activation of 2000 cal.;

2) some of the experimental results do not agree with the Bonhoeffer series; 3) at temperatures of 700°C practically every atom which strikes a Pt or Pd filament recombines and gives its energy to the filament. Therefore, the heating of these filaments may be used for absolute measurements of the concentration of atoms.

Further investigations with other systems are being carried on.

Institute of Chemical Physics.
Leningrad.

Received
20.I.1934.

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА — REFERENCES

[1] Bonhoeffer. Z. phys. Chem., **113**, 199 (1924). [2] Taylor and Lavine. J. Am. Ch. S., **52**, 1910 (1930). [3] Wrede. Z. f. Phys., **54**, 53 (1929).

ХИМИЯ

И. Л. КНУНЯНЦ, Г. В. ЧЕЛИНЦЕВ и Е. Д. ОСЕТРОВА

НОВЫЙ СИНТЕЗ АЦЕТОПРОПИЛОВОГО СПИРТА

(*Представлено академиком А. Е. Фаворским 18 XII 1933*)

γ-ацетопропиловый спирт $CH_3 — CO — CH_2 — CH_2 — CH_2\ OH$ простейший оксикетон, представляет значительный интерес как материал для разнообразных синтезов. Препятствием к его использованию служила сравнительно трудная его доступность.

Единственным способом его приготовления являлся до сих пор синтез разработанный Lipp'ом [1], заключающийся в действии этиленбромида на натрацетоуксусный эфир, с последующим омылением (β-бромэтил) ацетоуксусного эфира разбавленной соляной кислотой. Выхода по этому способу не превышали 20% от теоретического расчета.

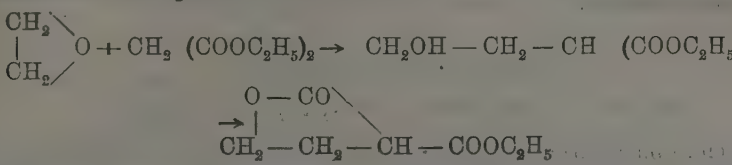
Усовершенствование этого способа, заключающееся или в обратном порядке сливания реагентов [2], или в употреблении вместо этиленбромида, этилена, насыщенного двумя различными галоидными атомами [3], мало способствовали улучшению выходов.

В настоящей работе мы имели целью найти доступный метод синтеза ацетопропилового спирта, необходимого нам для приготовления весьма важных трипанацидных препаратов, известных в германской патентике под названеем „Атебрин“ и „Плазмохин“.

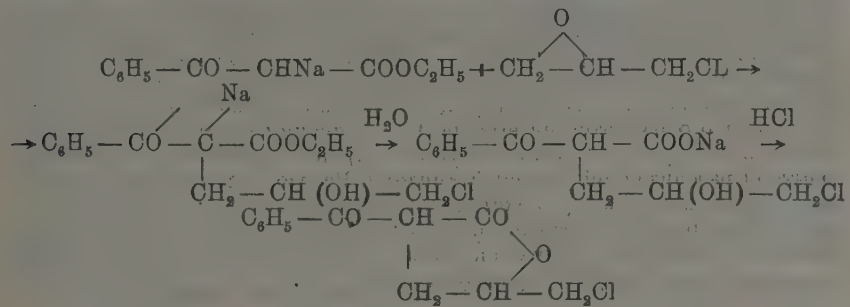
Такой метод был нами найден в реакции между окисью этилена и натрацетоуксусным эфиром в растворе абсолютного спирта.

Более тридцати лет назад прекрасными исследованиями Traube и Lehmann'a [4] и Haller'a [5] было установлено, что взаимодействие алкиленоксидов с веществами типа малонового и ацетоуксусного эфира приводит к образованию весьма интересных продуктов конденсации. Traube и Lehmann исследовали реакции между окисью этилена и натромалоновым эфиром, эпихлоргидрином и натрмалоновым эфиром, эпихлор-

тидрином и натрацетоуксусным эфиром. Общий для всех этих реакций механизм был выражен такой схемой:

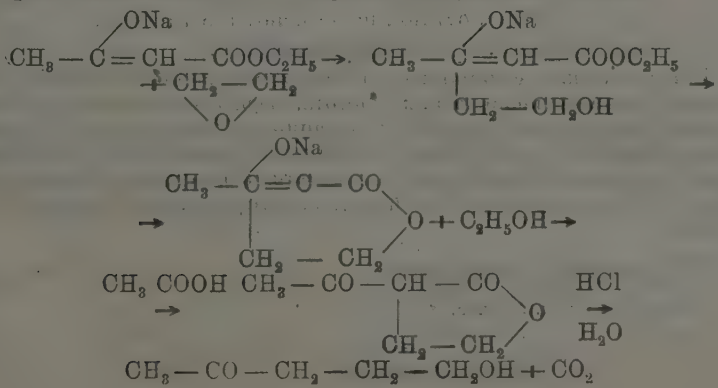


Аналогичное объяснение дает Haller исследованной им реакции между эпихлоргидрином и натрбензойуксусным эфиром:



Однако его схема, пытающаяся объяснить поведение в реакции атома натрия, стоит в противоречии с экспериментальными данными Traube и Lehmann'a; анализы натрпроизводных, получающихся в первой фазе реакции, показывают, что образование лактона с выделением молекулы спирта происходит или одновременно с конденсацией реагентов, или, во всяком случае, предшествует разложению натрпроизводного водой.

В работах Traube-Lehmann'a и Haller'a осталось неисследованной реакция между окисью этилена и натрацетоуксусным эфиром; нами найдено, что в результате взаимодействия этих веществ образуется лактон (β-оксиэтил) ацетоуксусной кислоты, который кетонным расщеплением легко возвращается в ацетопропиловый спирт. В соответствии с современными воззрениями на строение натрацетоуксусного эфира, механизм этих превращений может быть выражен следующим образом:



Простота проведения реакции и прекрасные выхода лактона и ацетопропилового спирта делают эти продукты доступными материалами для различных синтезов.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

1. Лактон (оксиэтил) ацетоуксусного эфира

К спиртовому раствору натрацетоуксусного эфира, приготовленного обычным способом из 135 г ацетоуксусного эфира, 23 г натрия и 400 см³ абсолютного спирта, приливается при охлаждении льдом и размешивании 44 г окиси этилена, растворимой в 50 см³ абсолютного спирта. Раствор оставляется стоять на 24 часа без дальнейшего добавления в баню льда, и реакция протекает равномерно с небольшим разогреванием. Через несколько часов начинает кристаллизоваться белоснежная масса натрового производного лактона. В некоторых опытах кристаллизации не происходит, что мало отражается на выходе. По окончании реакции спирт отгоняется в вакууме и остаток — густой сироп — разлагается небольшим избытком разбавленной уксусной кислоты. Раствор насыщается поваренной солью и несколько раз экстрагируется эфиром. Высушенная глауберовой солью эфирная вытяжка освобождается от эфира, и остаток разгоняется в вакууме. Точка кипения лактона при 30 мм 152—143°. Выход 60% от теории. Лактон растворим в воде, спирте, эфире. n_D^{20} — 1.4562.

Анализ

0,1664 г вещества дали 0.3410 г CO_2 и 0.0948 г H_2O

Вычислено для $C_6H_8O_3$	Найдено
C — 56.25%	C — 55.89%
H — 6.25 „	H — 6.31 „

2. Ацетопропиловый спирт

100 г лактона растворяется в 300 см³ 5% соляной кислоты, и колба с раствором нагревается на сетке, причем быстро начинает выделяться углекислота. Через 2 часа расщепление окончено, раствор насыщается поташом и экстрагируется эфиром. Эфирная вытяжка хорошо сушится поташом, эфир отгоняется, остаток перегоняется в вакууме. Точка кипения при 30 мм 115—116°. n_D^{20} — 1.439. Выход 90%.

При работе на ацетопропиловый спирт выделение лактона излишне. Сироп, полученный после отгонки спирта, разлагается небольшим избытком, сверх необходимой для нейтрализации щелочи, соляной кислоты. раствор кипятится до окончания выделения углекислоты, насыщается поташом, ацетопропиловый спирт извлекается эфиром и фракционируется в вакууме. При такой работе выход ацетопропилового спирта — 55% от теории.

Лаборатория по исследованию и синтезу растительных и животных веществ Академии Наук. Москва.

Поступило 18 XII 1933.

A NEW SYNTHESIS OF ACETOPROPYL ALCOHOL

By I. KNUNJANZ, G. ČELINCEV, and E. OSETROVA

(*Communicated by A. Favorskij, Member of the Academy, 18. XII. 1933*)

γ-acetopropyl alcohol $CH_3 - CO - CH_2 - CH_2 - CH_2OH$, the simplest oxyketone, is of great interest as a material for different syntheses. It was not made use of owing to the comparative difficulty of obtaining it.

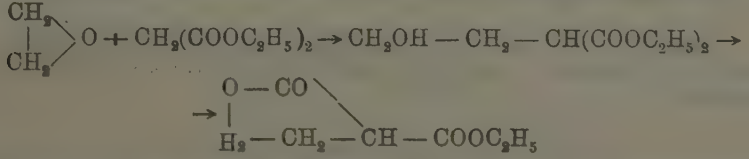
The only means of preparing it has been up to the present day Lipp's synthesis (1), which consists of the action of ethylene bromide on the sodium salt of aceto-acetic ester followed by the saponification (β-ethyl bromide) of the aceto-acetic ester by diluted hydrochloric acid. The yields obtained in this way were not higher than 20% of the theoretical calculations.

The improvements of this method either by reversing the order of decanting the reagents (2) or by using ethylene saturated with two different halogen atoms (3), instead of ethylene bromide, hardly improve the yield.

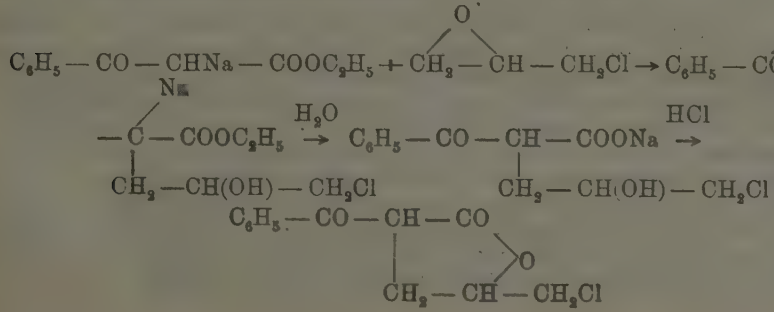
The aim of our present work is to find an easy method for the synthesis of aceto-propyl alcohol, which is absolutely necessary for the preparation of the most important pharmaceutic preparations known in German literature under the names of 'Atebrin' and 'Plasmochin'.

Such a method was found by us in the reaction of ethylene oxide with the sodium salt of aceto-acetic ester in a sblution of absolute alcohol.

More than 30 years ago most interesting investigations of Traube and Lehmann (4) and Haller (5) proved that the reaction of alkyl-oxides with substances of the type of malonic or aceto-acetic ester results in the formation of highly interesting products of condensation. Traube and Lehmann studied the reaction of the oxide of ethylene with the sodium salt of malonic ester, of epichlorhydrine and the sodium salt of malonic ester, and of epichlorhydrine and the sodium salt of aceto-acetic ester. The mechanism common to all these reactions was expressed by the following formula:

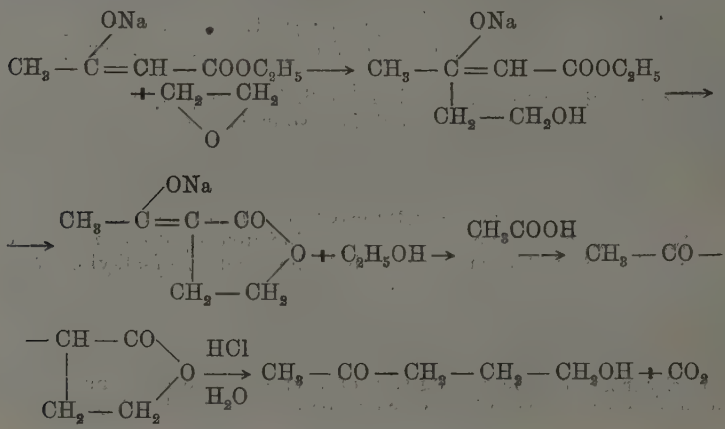


Haller's explanation of the reaction of epichlorhydrine and the sodium salt of benzo-acetic ester is analogous:



The formula by which he tries to explain the behaviour of the sodium atom in the reaction contradicts, however, the experimental data of Traube and Lehmann. The analyses of the sodium derivatives which are obtained in the first stage of the reaction show that the formation of lactone with the isolation of an alcohol molecule takes place either simultaneously with the condensation of the reagent or in any case before the decomposition of the sodium derivatives by water.

The reaction of ethylene oxide with the sodium salt of aceto-acetic ester was not studied by Traube, Lehmann, and Haller. We have found that the interaction of these substances results in the formation of lactone (β-oxyethyl) of aceto-acetic acid, which is easily converted into aceto-propyl alcohol by ketone splitting. In conformity with the modern point of view on the structure of thesodium salt of aceto-acetic ester, the mechanism of these transformations may be expressed as follows:



The simplicity of the reaction and the very good yields of lactone and aceto-propyl alcohol make these products convenient materials for different syntheses.

EXPERIMENTAL PART

1. Lactone (oxyethyl) of aceto-acetic ester

44 g of ethylene oxide dilutable in 50 cm³ of absolute alcohol and cooled with ice are added to and mixed with an alcohol solution of the sodium salt of aceto-acetic ester prepared in the usual way from 135 g of aceto-acetic ester 23 g of sodium, and 400 cm³ of absolute alcohol. The solution is left for 24 hours in the ice bath to which no more ice is added and the reaction proceeds little by little, the solution being gradually warmed. The snow-white mass of the lactone sodium derivative begins to crystallize a few hours later. In some experiments the crystallization does not take place, but this affects the yield but slightly. At the end of the reaction the alcohol is distilled off in a vacuum, and the residue — a thick syrup — is decomposed by a small excess of diluted acetic acid. The solution

is saturated with sodium chloride and is several times extracted with ether. The ether extract dried with Glauber's salt is freed fr. m the ether, and the residue is distilled in a vacuum. The boiling point ot lactone at 30 mm is 142—143°. The yiel l is 60% of the theoretical calculations. Lactone is soluble in water, alcohol, ether. n_D^{20} —1.4562.

Analysis

0.1664 g of the substance gave 0.3410 g of CO_2 and 0.0948 g of H_2O

Calculated for $C_6H_8O_3$	Found
C — 56 25%	C — 55.89%
H — 6.25 „	H — 6.31 „

2. Aceto-propyl alcohol

100 g of lactone are dissolved in 300 cm^3 of 5% hydrochloric acid, the flask with the solution is warmed on a burner and the evolution of carbonic acid immediately sets in. After two hours the splitting is finished the solution is saturated with potash and extracted with ether. The ether extract is thoroughly dried with potash, the ether is distilled off. and the residue is distilled in the vacuum. The boiling point at 30 mm is 115—116°. n_D^{20} —1. 439. Yield — 90% of the theoretical calculations.

With aceto propyl alcohol the isolation of lactone is useless. The syrup obtained after the alcohol is distilled off is decomposed by the hydrochloric acid which is in excess of the quantity necessary for the neutralization of the alkali, the solution is boiled as long as the evolution of carbonic acid continues, is then saturated with potash, and the aceto-propyl alcohol is extracted with ether and fractionated in a vacuum. In this case the yield of aceto-propyl alcohol is 55% of the theoretic calculations.

Laboratory for the Investigation and Synthesis
of Vegetable and Animal Substances. Moscow.

Received
18. XII. 1933.

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА — REFERENCES

[1] B., 22, 1197. [2] Possauer u. Ehrenthal. M., 24, 352. — Frank, Kohn. M., 28, 1005. [3] Филиппов. Ж., 46, 1141. [4] B., 32, 720. — B., 34, 1971. [5] C. R., 132, 1450.

ХИМИЯ

Н. Я. ДЕМЬЯНОВ и А. А. ИВАНОВ

О ДЕЙСТВИИ N_2O_3 НА АЛЛЕН и ДИМЕТИЛБУТАДИЕН

В то время как о действии окислов азота N_2O_3 и NO_2 на углеводороды с одной двойной связью в литературе имеется довольно много данных, об отношении к окислам азота диэтиленовых углеводородов данных мало.

Так, описаны результаты действия NO_2 на следующие углеводороды: диаллил, диметилбутадиен и дифенилбутадиен, но и в этих данных, полученных различными исследователями, имеются разногласия. L. Henry (1) описывает кристаллическое соединение из диаллила $C_6H_{10}N_4O_8$, но при изучении этой реакции, предпринятом по предложению Н. Я. Демьянова, К. В. Сидоренко (2) получил, как и ранее A. Angeli, только жидкий продукт. Так как при восстановлении этого продукта К. В. Сидоренко получил диамин, то продукт присоединения имел строение $CH_2=CH-$

$$CH_2-CH-\underset{\displaystyle NO_2}{CH}-\underset{\displaystyle NO_2}{CH_2}$$

Вообще, случаев присоединения к непредельным соединениям более двух групп NO_2 или более одной группы N_2O_3 к молекуле — неизвестно.

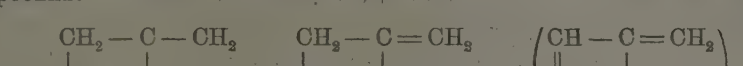
При действии NO_2 на диметилбутадиен в растворе эфира F. Couturier (3) получил кристаллическое соединение состава $C_6H_{10}N_2C_4$, плавящееся при 72 – 73° С. Так как восстановлению продукт не подвергался, то определенных данных для суждения о его строении (содержит ли оно группы NO_2 и ли ONO) нет, но, судя по аналогии, он представляет двунитросоединение. Не установлено было также расположение нитрогрупп, так что для соединения $C_6H_{10}N_2O_4$ (из диметилбутадиена) возможна одна из следующих формул строения:

$$O_2N-CH_2-\underset{\displaystyle CH_3}{\overset{\displaystyle CH_3}{C}}-\underset{\displaystyle CH_3}{\overset{\displaystyle CH_3}{C}}-CH_2NO_2 \quad \text{или} \quad CH_2=\underset{\displaystyle CH_3}{\overset{\displaystyle CH_3}{C}}-\underset{\displaystyle N_2}{\overset{\displaystyle CH_3}{C}}-CH_2NO_2$$

Наконец, полученный H. Wieland'ом (4) продукт присоединения NO_2 к дифенилбутадиену представляет настоящее двунитросоединение, так как при восстановлении дал соответствующий диамин, хотя и с очень малым выходом. Основываясь на реакции с озоном, H. Wieland приписывает продукту строение $C_6H_5-\underset{\displaystyle NO_2}{CH}-CH=CH-\underset{\displaystyle NO_2}{CH}-C_6H_5$, принимая, что NO_2 присоединяется в положении 1—4. Замечательна та легкость, с которой продукт теряет группы NO_2 и дает исходный дифенилбутадиен.

Нами были сделаны опыты действия N_2O_3 на аллен, бутадиен и диметилбутадиен. Оставляя результаты, полученные с бутадиеном, пока еще неопубликованными, укажем здесь то, что удалось получить нам с алленом и диметилбутадиеном.

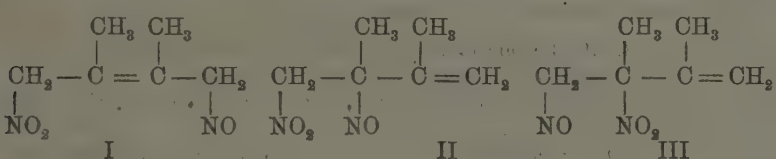
Из того и другого углеводорода при действии N_2O_3 в эфирном растворе получаются в небольших количествах нитрозиты состава $C_8H_4N_2O_3$ и $C_6H_{10}N_2O_3$. Первый нитрозит может иметь одну из следующих формул строения:



Трудность получения и непостоянство нитрозита, который образуется в ничтожных количествах, не дало возможности подробно изучить его превращения и решить вопрос о его строении.

Рядом с нитрозитом $C_8H_4N_2O_3$ образуется жидкий продукт очень непостоянный и иногда даже самовоспламеняющийся. Восстановление последнего оловом и соляной кислотой показало, что при этом большая часть азота выделяется в форме NH_3, а амин, хотя и образуется, но крайне непостоянен. Соли его также непостоянны и плохо кристаллизуются. Все это препятствовало выделению и очищению амина. Определение Pt в хлороплатинате дало результаты промежуточные между требующимися для диамина $C_8H_4(NH_2)_2$ и оксиамина — $C_8H_4OH.NH_2$.

При взаимодействии диметилбутадиена с N_2O_3 кристаллический нитрозит состава $C_6H_{10}N_2O_3$ образуется в небольших количествах. Так как для вещества состава $C_6H_{10}N_2O_3$, образующегося из диметилбутадиена, возможны различные формулы строения, а нитрозита имелось всего не более 4 г, то выяснить его строение с достоверностью пока не удалось. Теоретически возможны следующие формулы:*



Если присоединение происходит в положении 1—4, возможна формула I; в случае же 1—2 — формула II и III. Для I и III возможны также изомерные, содержащие вместо NO изонитрозогруппу. В дальнейшем предполагается применить для выяснения строения нитрозита реакции окисления, особенно метод озонирования, примененный Wieland'ом к нитрозиту дефенилбутадиена. Пока имеющиеся у нас факты, приводимые далее, говорят за формулу I.

Взаимодействие N_2O_3 с алленом

Аллен приготовлялся действием цинковой пыли и спирта на 2—3 дибромпропен. Азотистый ангидрид получался действием HNO_3 уд. в. 1.35 на мышьяковистый ангидрид при слабом нагревании и после высушивания [безводным $CuSO_4$ или плавленым $Ca(NO_3)_2$] сгущался в особом цилиндрическом сосуде, из которого в дальнейшем употреблялся для реакции.

В различных опытах, как способ пропускания аллена и N_2O_3, так и количества их (относительные и абсолютные), были различны. Аллен и N_2O_3 пропускались одновременно, попеременно, или же в эфирный раствор N_2O_3 пропускался определенный объем аллена. При одновременном пропускании 1 литра аллена и N_2O_3 до темно-

* При условии, что азот группы NO_2 соединяется с углеродом непосредственно

голубого цвета в 30 см³ сухого эфира — непосредственно в реакционной колбочке кристаллического продукта не образовалось. После же удаления эфира образовавшаяся густая жидкость быстро начала изменяться, а затем самовоспламенилась.

Так как в ряде опытов при количествах на одну молекулу аллена двух молекул N_2O_3 непосредственно в колбочке кристаллов не образовывалось, то в дальнейшем на определенное количество N_2O_3 действовали избыточным количеством аллена по сравнению с вычисленным на моль N_2O_3 одной молекулы аллена.

Наиболее благоприятные результаты в смысле качества кристаллического продукта были получены в опытах, протекающих в следующих условиях: аллен и N_2O_3, приготовленные в день опыта, очень медленно, в течение нескольких часов, пропускались в 30 см³ сухого, сильно охлаждаемого эфира. Эфирный раствор к концу опыта имел бледно-голубое окрашивание.

Аллена пропущено: 2.5 л, N_2O_3 3.68 г, кристаллов получено: 0.88 г

„ „ „ 3.5 „ „ 4.24 „ „ „ „ 0.20 „
„ „ „ 4.0 „ „ 6.84 „ „ „ „ 0.47 „

Образовавшийся твердый продукт был отфильтрован в день опыта и хорошо промыт сухим эфиром. После высушивания в вакуум-эксикаторе над H_2SO_4 представлял серебристо-белые с зеленоватым оттенком кристаллы. Они не растворимы в воде, петролейном эфире, спирте. В горячем уксусно-этиловом эфире растворимы хорошо с голубовато-зеленым окрашиванием, что типично для псевдонитрозитов. Из последнего при охлаждении выделяются кристаллы (в виде табличек), действующие на поляризованный свет. Иногда твердый продукт представлял интенсивно окрашенную, отчасти спекшуюся, трудно поддающуюся очищению массу.

Выделенные кристаллы мало стойки и изменчивы. Они медленно в вакууме, при хранении под колпаком в присутствии воздуха быстро, начинают желтеть, увеличиваться в объеме и спекаться в пузыристую массу темно-бурого цвета.

Кристаллы при 80° буреют, а при 89° плавятся, разлагаясь. Способность вещества изменяться и быстро разлагаться при нагревании с выделением окислов азота весьма затрудняла их анализ и нередко приводила к повышенным цифрам для углерода.

При анализе получены такие результаты:

I. 0.1173 г вещества дали 0.1364 г CO_2 и 0.0384 г H_2O
II. 0.1429 „ „ „ 0.1658 „ „ „ 0.0459 „
III. 0.0836 „ „ „ 17.1 см³ азота при 15.5° С и давлении 757 мм

Отсюда найдено:			Вычислено для $C_3H_4N_2O_3$:
I.	II.	III.	
C — 31.71%	31.64%	—	C — 31.03%
H — 3.66	35.9	—	H — 3.44
N — —	—	24.16%	N — 24.13

При нагревании нитрозита с анилином в абсолютном алкоголе происходит выделение газа, образование красной окраски и осадка. При действии в аналогичных условиях дибензиламина происходит также покраснение раствора и выделение газа, усиливающееся при нагревании.

Жидкий продукт подвергался восстановлению оловом и соляной кислотой, и по разбавлении водой отгонялись нейтральные продукты.

Водный раствор их обладал сильным запахом, но не акролеина, давал с Ag_2O серебряную соль, выделявшуюся отчасти в виде зеркала. Небольшое количество соли не дало пока возможности установить состав и природу кислоты.

Основные продукты отделялись от олова двояким путем: или разложением щелочью и отгонкой основания с водяным паром, или осаждением олова сероводородом и выпариванием хлористоводородных солей в вакууме, причем происходит довольно сильное их покраснение.

Опыты показали, что наряду с большими количествами NH_4Cl, несомненно, образуется также амин. Но последний так непостоянен, а соли его так трудно очищаются, что получить их в чистом состоянии и установить природу амина пока не удалось.

При попытках приготовить хлороплатинат и хлоргидрат наблюдалось восстановление хлорной платины и хлорного золота.

Взаимодействие N_2O_3 с диметилбутадиеном

В охлаждаемый снегом и солью раствор диметилбутадиена* в абсолютном эфире пропускался предварительно сгущенный в жидкость N_2O_3. Диметилбутадиена обычно брали около 11 г, растворяли его в 20 см² эфира и пропускали количество N_2O_3, отвечающее одной двойной связи, т. е. около 10.2 г или небольшой избыток. Отдельный опыт показал, что при пропускании большего количества N_2O_3 в реакцию не вступает, и что продукт состава $C_6H_{10}(N_2O_3)_2$ не образуется, так как количество остатка после отгонки эфира не увеличивается.

Вскоре после начала пропускания N_2O_3 (когда его пропущено около 1—2 г) начинают выпадать белые, пушистые кристаллы. В каждом отдельном опыте с 11 г диметилбутадиена удается собрать в два приема около 1.5 г кристаллов, причем большую часть составляют кристаллы, отфильтрованные тотчас по окончании пропускания N_2O_3, и меньшую то, что выделится из эфирного раствора, если его оставить стоять в течение ночи на холоду. При дальнейшем пропускании N_2O_3 в фильтрат кристаллы не образуются. Кристаллы отсасывались на глас-фильтре и тщательно промывались эфиром. При перекристаллизации из горячего уксусно-этилового эфира продукт получается в прекрасных блестящих иглах, действующих на поляризованный свет и плавящихся при 104—105°С.

I. 0.1568 г вещества; CO_2 - 0.2608 г; H_2O — 0.0915 г
II. 0.1127 „ „ „ ; 17.2 к. ц. N при давлении 754.6 мм и температуре 15.5° С

Найдено:	Вычислено для $C_6H_{10}N_2O_3$:
С — 45.36%	С — 45.57%
Н — 6.43	Н — 6.32
N — 17.95	N — 17.72

Определить криоскопически молекулярный вес не удалось, вследствие малой растворимости кристаллов в бензоле на холоду.

Кристаллы действуют, вначале медленно, на ацетоновый раствор хамелеона. Брома не обесцвечивают. При восстановлении дают амин.** При действии метилата калия, при нагревании, наблюдается окрашивание в вишневый цвет и образование соли, дающей темно-красное окрашивание с хлорным железом и реакцию на первичную нитрогруппу. При подкислении наблюдается выделение окислов азота, что указывает на отщепление азота в виде HNO_2. При нагревании с крепкой соляной кислотой наблюдается образование жидкого продукта, способного перегоняться с паром и давать с фенилгидразином соединение (кристаллическое, желтого цвета). Кроме того, замечено, что образуется вещество, на холоду восстанавливающее раствор медного купороса в присутствии щелочи (NH_2OH). При действии дибензиламина в спиртовом растворе выделение газа (N_2O) не наблюдается, и кристаллического продукта не получено.

Все эти опыты предполагается повторить в большом масштабе.

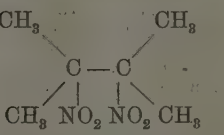
Жидкий продукт, его восстановление и исследование получающегося при этом диамина

23 г жидкого продукта после отгонки эфира при разрежении (водоструйным насосом) были восстановлены оловом и соляной кислотой. Олова было взято 120 г. и понемногу пробавлялась крепкая соляная кислота. Так как реакция протекает довольно бурно, то приходится охлаждать снеговой водой. Во время реакции отчетливо заметны в горлышке колбы маслянистые потоки темносинего цвета, затем переходящего в фиолетовый. Возможно, что синий цвет отвечает переходу при восстановлении нитрогруппы в нитрозогруппу как это наблюдалось одним из нас при восстановлении. Цвет жидкости в колбе буро-красный.

* Исходный диметилбутадиен имел следующие константы: температура кипения 67.5—68.5° C_{746}; $n_D^{15°} = 1.4419$; $d_{4°}^{14°} = 0.73192$.

** Повидимому, тот же диамин $C_6H_{10}(NH_2)_2$, который получен нами при восстановлении жидкого продукта.

В дальнейших опытах восстановление производилось подобным же образом.



По окончании восстановления жидкость разбавлялась, примерно, равным объемом воды, и через нее пропускался водяной пар для отгонки нейтральных продуктов. Несмотря на то, что дестиллат имел сильный запах и был несколько окрашен, обнаружить и выделить последние не удалось.

Основные продукты выделялись из остатка от отгонки нейтральных продуктов прибавлением щелочи и перегонялись с паром. Отгон нейтрализовался соляной кислотой и выпаривался в вакууме досуха. К отгону прибавляли очень немного воды и твердого едкого натра, и основные продукты отгонялись на голом огне. К отгону прибавляли твердое едкое кали, причем выделялся слой основных продуктов. Основания извлекались 4 раза из щелочной жидкости эфиром, эфирный раствор высушивался плавленным едким кали, и по отгонке эфира основания перегонялись под обыкновенным давлением. При первой перегонке получены такие порции:

I — бесцветная, кипит при 160—180° — 1 г,
II — слабо-желтая, кипит при 180—200° (почти вся гонится при 195°) — 3.3 г,
III — выше 200°,
IV — густой остаток темнокрасного цвета.

Из водного раствора высоко-кипящей фракции была приготовлена, прибавлением соляной кислоты с последующим выпариванием досуха в вакууме, хлористоводородная соль. Получившаяся при этом гигроскопическая, окрашенная в вишневый цвет кристаллическая масса обрабатывалась горячим абсолютным алкоголем. По прибавлении сухого эфира до образования мути, при стоянии, выделялись белые, блестящие, действующие на поляризованный свет кристаллы, определение хлора в которых дало следующие результаты:

0.1475 г вещества — 0.2241 г AgCl

Найдено:	Вычислено для $C_6H_{10}(NH_2HCl)_2$:
37.58%	37.63%

Приготовленный прибавлением к водному раствору хлористоводородной соли амина хлорной платины хлороплатинат представлял великолепные в виде тонких пластинок золотисто-оранжевого цвета кристаллы, действующие на поляризованный свет, трудно растворимые в кипящей воде и нерастворимые в абсолютном алкоголе.

При определении Pt микроанализом получено:

0.013653 г вещества дали 0.005105 г Pt

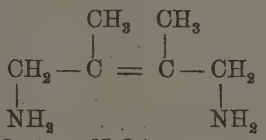
Найдено:	Вычислено для $C_6H_{10}(NH_2HCl)_2PtCl_4$:
37.39%	37.42%

При взаимодействии амина с хлористым бензоилом в присутствии 20% раствора едкого кали, приготовлено кристаллическое бензоильное производное. Кристаллы, нерастворимые в воде, в горячем алкоголе легко растворимы. При разбавлении алкогольного раствора водой, выделяется мелко-кристаллический бесцветный осадок. При перекристаллизации из алкоголя бензоильное производное выделяется в виде тонких призм (иглы),

действующих на поляризованный свет. Температура плавления 241—242° С.

Приведенные аналитические данные с несомненностью указывают на то, что исследуемый нами основной продукт представлял диамин диметилбутадиена формулы $C_6H_8(NH_2)_2$.

При нагревании хлористоводородной соли диамина, отчетливо получается пиррольная реакция с сосновой лучиной, что говорит за то, что диамин имеет строение:



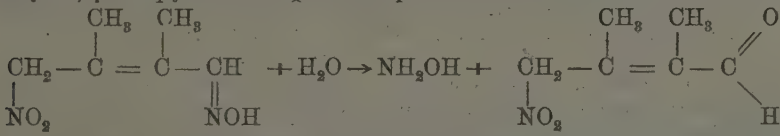
и что присоединение N_2O_3 (или N_2O_4) происходит в положении 1—4.

С этим хорошо согласуются следующие свойства и реакции полученного нами нитрозита $C_6H_{10}N_2O_3$:

1) Отсутствие сине-зеленой окраски раствора в уксусно-этиловом эфире и у расплавленного продукта, столь характерной для псевдонитрозитов.

2) Отсутствие выделения газа (N_2O) при действии оснований.

3) Образование при действии HCl гидроксиламина (продукт восстанавливает $CuSO_4$ в присутствии щелочи) и летучего маслянистого продукта, реагирующего с фенилгидразином.



4) Объясняет отношение $C_6H_{10}N_2O_3$ к метилату калия: образование соли, первичный характер нитрогруппы (реакция с KNO_2 и H_2SO_4).

Исследования продолжаются.

Поступило
28 XI 1933.

CHEMIE

ÜBER DIE EINWIRKUNG VON N_2O_3 AUF ALLEN UND DIMETHYLBUTADIEN (DIISOPROPENYL)

Von N. DEMJANOV, Mitglied der Akademie, und A. IVANOV

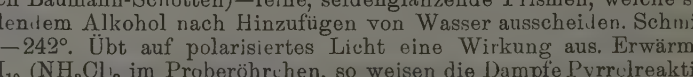
Zur Darstellung von Allen bedienten wir uns der Einwirkung von Zinkstaub und Alkohol auf Dibrompropen $CH_2Br-CHBr-CH_2$. Lässt man die Stickstoffoxyde (aus As_2O_3 und Salpetersäure 1—35) in der gekühlten Ätherlösung auf Allen einwirken, so werden kristallinisches Nitrosit $C_3H_4N_2O_3$ und ein flüssiges, sehr unbeständiges Produkt gebildet.

Das Nitrosit ist unlöslich in Wasser, Petroläther und Alkohol, in heissem Essigester unter Blaufärbung leicht löslich. Beim Abkühlen dieser Lösung scheidet sich das Nitrosit aus in farblosen Kristallen, die eine

Wirkung auf polarisiertes Licht ausüben. Beim Aufbewahren zersetzt sich das Nitrosit während einiger Tage unter Entwickelung der Nitrosen Gase und verwandelt sich in eine braune, schwammige Masse. Bei 80° C (im Kapillare) tritt braune Färbung ein und bei 89° schmilzt das $C_6H_4N_2O_3$ unter stürmischer Entwickelung von Stickstoffoxyden. Das flüssige Produkt, welches nach dem Abdestilliren des Äthers in luftverdünntem Raume bei gewöhnlicher Temperatur als gelbes Öl erhalten wird, ist sehr unbeständig und sogar selbstentzündlich. Beim Reduzieren des öligen Produkts mit Zinn und Salzsäure wurde viel NH_3 und das sehr unbeständige Amin erhalten; gleichzeitig bildete sich das Aldehyd, welches mit Silberoxyd in ein Silbersalz übergeführt wurde, das sich unter Abscheidung des Silbers zersetzte. Die Untersuchung wird fortgesetzt.

Werden während des Kühlens in die Äther-Losung von Dimethylbutadien (1.2) Stickstoffoxyde (aus As_2O_3 und Salpetersäure 1—35) geleitet, so bildet sich ein kristallinisches Produkt und eine Flüssigkeit. Die Kristalle werden abfiltriert und mit Äther sorgfältig gewaschen. Aus heissem Essigester erhält man die Verbindung in prächtigen glänzenden Prismen, welche bei 104—105° C schmelzen und auf polarisiertes Licht eine Wirkung ausuben. Die Verbindung hat die empirische Formel $C_6H_{10}N_2O_3$. Sie wirkt auf Chamäleon-Lösung in Aceton, entfärbt aber die Bromlösung nicht. Bei Reduzieren mit Zinn und Salzsäure erhält man Amin. Die geringe vorhandene Menge der Substanz $C_6H_{10}N_2O_3$ erlaubte nur wenige vorläufige Versuche zu machen. Durch die Einwirkung von Kaliummethylat färbt sich die Verbindung kirschrot, und es bildet sich ein Salz, welches sich mit Eisenchlorid rot färbt und die Reaktion auf die primäre Nitrogruppe aufweist. Beim Zusatz von Säure zur alkalischen Lösung entwickeln sich Stickstoffoxyde. Bei Erwärmen des $C_6H_{10}N_2O_3$ mit starker Salzsäure bildet sich ein flüssiges, mit Wasserdampf flüchtiges, Produkt, welches mit Phenylhydrazin reagiert.

Das flüssige Produkt der Einwirkung von N_2O_3 auf Dimethylbutadien wurde mit Zinn und Salzsäure reduziert. Dabei wurde ein Diamin $C_6H_{10}(NH_2)$ erhalten, welches aus Reduktionsprodukten in gewöhnlicher Weise ausgeschieden wurde. Die Flüssigkeit kam bei der ersten Destillation um 180 – 200° zu sieden (hauptsachlich bei 195° C). Chlorhydrat $C_6H_{10}(NH_2HCl)_2$ — farblose Krystalle, ist sehr leicht löslich in Wasser, sehr schwer löslich in kaltem, etwas leichter in heissem Alkohol. Chlorplatinat $(C_6H_{10}NH_3Cl)_2\ PtCl_4$ — orangegelbe, goldglänzende Blättchen, welche in heissem Wasser ziemlich leicht löslich sind. Dibenzoylderivat $C_6H_{10}(NHCOC_6H_5)_2$ (nach Baumann-Schotten)—feine, seidenglänzende Prismen, welche sich aus siedendem Alkohol nach Hinzufügen von Wasser ausscheiden. Schmilzt bei 241—242°. Übt auf polarisiertes Licht eine Wirkung aus. Erwärmt man $C_6H_{10}(NH_3Cl)_2$ im Proberöhrchen, so weisen die Dämpfe Pyrrolreaktion auf, was auf folgende Struktur des Amins und des $C_6H_{10}N_2O_3$ hinweist.



Die Arbeit wird fortgesetzt.

Eingegangen
28. XI. 1933.

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА — LITERATUR

[1] Ber., 2, 279, 1869. [2] ЖРФХО, т. 36, 898, 1904. [3] Annales de chimie, 6 sér., t. 26, p. 493. [4] Ber., 40, 4825. — Ann., 360, 299.

ХИМИЯ

И. Н. НАЗАРОВ

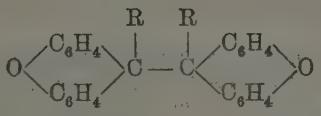
О МЕТАЛЛКЕТИЛАХ ЖИРНО-АРОМАТИЧЕСКОГО РЯДА

(Представлено академиком А. Е. Фаворским 13 XII 1933)

Наши исследования реакций металлического натрия с пента- и гексаметилацетоном (1), а также с ди- и триэтилпинаколином (2) показали, что замена метильной группы в пинаколине на изопропил $(CH_3)_2CH$, третичный бутил $(CH_3)_3C$, вторичный амил $(C_2H_5)_2CH$ и третичный гептил $(C_2H_5)_3C$ сильно повышает устойчивость металлкетилов и способность их существовать в мономерной форме. Причем наиболее сильное диссоциирующее влияние, из всех этих разветвленных алкилов, оказывает несомненно третичный гептил.

До сих пор в литературе не было приведено достаточно полных данных о сравнительном влиянии разветвленных жирных групп на диссоциацию в свободные радикалы.

Единственную попытку в этом направлении сделал Конант со своими сотрудниками (3), который изучая диссоциацию замещенных диксантилов общей формулы



показал, что изопропил и вторичный бутил имеют очень сильное, приближающееся к фенилу диссоциирующее влияние, в то время как бензил, изобутил и изоамил и нормально построенные алкилы оказывают такое влияние в гораздо меньшей степени.

Наименьшее же влияние на диссоциацию по данным Конанта оказывает все же метил, а за тем этил.

Автор полагает, что и третичные алкилы будут иметь такое же сильное влияние на диссоциацию как и вторичные, но ему не удалось приготовить ди-третичнобутил-диксантил ($R = (CH_3)_3C$ в выше приведенной формуле), чтобы экспериментально доказать это предположение.

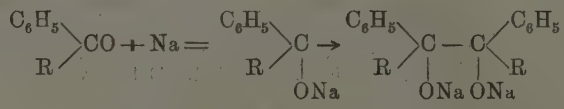
Им же приготовленные впоследствии, ди-третичнобутил-тетрафенил-этан (4), заметно диссоциирующий лишь при нагревании раствора до 50°, и ди-третичнобутил-тетрабифенил-этан (5), светло-оранжевые кристаллы, диссоциирующие в замерзающем бензоле на 69—74%, не пригодны для непосредственного сравнения, так как ксантил, две фенильных группы и два бифенила в своем влиянии на диссоциацию не эквивалентны.

Чтобы полнее изучить диссоциирующее влияние нормальных, вторичных и третичных алкилов, мы изучили еще реакцию между металлическим натрием и алкилированными ацетофенонами. Для этой цели мы взяли ацетофенон, метилацетофенон, этилацетофенон, диметилацетофенон, диэтилацетофенон, триметилацетофенон, диметилэтилацетофенон, диэтилметилацетофенон и триэтилацетофенон.

При действии металлического натрия на первые четыре кетона, сначала появляется красное или темно-красное окрашивание, которое через несколько дней при стоянии исчезает, и выпадает бесцветный осадок соответствующего пинаколята.

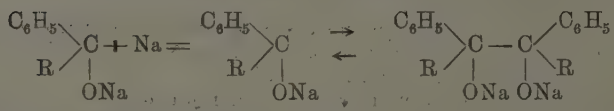
При действии натрия на последние пять кетонов, ассоциации металлкетилов в пинакопяты не происходит, интенсивная окраска держится (в инертной атмосфере) неопределенно долгое время и при достаточной концентрации растворов выпадают металлкетилы в кристаллическом виде.*

Происходящие при этом реакции могут иллюстрироваться следующими двумя видами уравнений:



1 2 3 4

$R = CH_3;\ C_2H_5;\ n-C_3H_7;\ i-C_3H_7$



5 6 7 8 9

$R = (C_2H_5)_2CH;\ (CH_3)_3C;\ (CH_3)_2(C_2H_5)C;\ (CH_3)(C_2H_5)_2C;\ (C_2H_5)_3C.$

Из этих данных видно, что замены метильной группы в ацетофеноне на этил, пропил и изопропил еще недостаточно, чтобы сделать металлкетилы устойчивыми и неспособными к ассоциации (уравнения 2, 3 и 4).

Только при замене метила в ацетофеноне на вторичный амил (уравнение 5) образующийся кетил может сохраняться в растворе неопределенно долгое время. Остальные металлкетилы (уравнение 6, 7, 8 и 9) с третичными алкилами являются также совершенно устойчивыми, выпадающими из раствора, при достаточной концентрации, в кристаллическом виде.

Суммируя полученные наблюдения, мы можем расположить изученные алкилы, по степени их влияния на диссоциацию, в следующие группы (в возрастающем порядке):

I II

$CH_3;\ C_2H_5;\ n\text{-}C_3H_7 < (CH_3)_2CH <$

III IV

$< (C_2H_5)_2CH;\ (CH_3)_3C < (CH_3)_2(C_2H_5)C;\ (CH_3)(C_2H_5)_2C;\ (C_2H_5)_3C$

Определенных различий внутри указанных групп между отдельными их членами до настоящего времени еще не было экспериментально уловлено. Но все же и сейчас, с большой долей вероятности, можно заключить, что влияние указанных алкилов на диссоциацию последовательно увеличивается от CH_3 к $(C_2H_5)_3C$, согласно порядку их расположения в вышеприведенном ряду.

Полученные нами данные о диссоциирующем влиянии вышеотмеченного ряда жирных алкилов, а, следовательно, о их разрыхляющем действии на карбонильную связь кетонов, замечательным образом согласуются с аналогичными данными, полученными с помощью спектров Рамана. Так, в недавно появившейся работе Кольрауш

* При реакции натрия с ацетофеноном, метилацетофеноном и этилацетофеноном (1 — 3) одновременно происходит незначительное выделение водорода. Наибольшая же энолизация имеет место в случае ацетофенона. Все реакции между кетонами и натрием проводились без доступа воздуха.

и Понгратц (6) показали, что карбонильная связь кетонов последовательно все более разрыхляется, если рядом с карбонилом стоят следующие группы: $CH_3 < RCH_2 < R_2CH < R_3C$. Здесь наибольшее „разрыхляющее" действие также приписывается третичным радикалам. Аналогичное влияние, согласно авторам, оказывает также конъюгация карбонильной группы с этиленовой связью.

Следует отметить, что присоединение натрия к жирно-ароматическим кетонам, как в растворе, так и без растворителя, происходит очень энергично, обнаруживая этим гораздо большую ненасыщенность карбонильного кислорода по сравнению с жирными кетонами.

Интересно также, что при нагревании жирно-ароматических кетонов с натрием (6 — 9) до 110—120°, без растворителя, возникающие кетилы не ассоциируют в пинаколяты, как это было отмечено для натрий-триэтилпинаколина (2)

Окрашенные растворы всех исследованных металлкетилов обесцвечиваются на воздухе, после чего они дают реакцию на перекись водорода.

В свободном кристаллическом виде были получены и проанализированы металлкетилы только последних четырех кетонов (см. уравнения 6, 7, 8 и 9).

Все они довольно трудно растворяются в эфире и бензоле, а на воздухе постепенно обесцвечиваются.

Интенсивно окрашенные растворы этих металлкетилов, будучи осторожно обесцвечены на воздухе, снова возобновляют слабую окраску при исключении воздуха.

Это указывает на то, что металлкетилы находятся в растворе не в исключительно диссоциированной форме, а в равновесии с пинаколятами. Причем характер этого равновесия должен сдвигаться постепенно в сторону металлкетилов при переходе от триметил- к триэтилацетофенону (от 6 к 9), соответственно увеличению диссоциирующей способности третичных радикалов.

Окончательно же решить вопрос о характере этого равновесия можно только путем определения молекулярных весов чего, к сожалению, до сих пор еще никому не удалось сделать.

Бахман (7) в недавно появившейся работе считает, что равновесие ароматических металлкетилов с пинаколятами на 95—97% сдвинуто в сторону последних.

Это мнение автора основано на том, что при гидролизе металлкетилов уксусной кислотой почти количественно образуются соответствующие пинаконы, так как в этих условиях предотвращается образование щелочи, разрушающей эти пинаконы (8).

Нам не кажутся достаточно основательными доводы автора, потому что образование пинаконов вполне возможно и из металлкетилов через промежуточный спирт, что и отметил в свое время Шленк (9). Определения же молекулярных весов здесь также не было произведено.

Наоборот, наши собственные наблюдения приводят нас к убеждению, что не только ароматические, но даже некоторые жирно-ароматические металлкетилы (7, 8 и 9) должны существовать, в преобладающем количестве, в мономерной форме.

Диссоциация же ароматических металлкетилов должна быть еще выше соответственно большей диссоциирующей способности арильных групп.

Изменение окраски металлкетилов по мере алкилирования ацетофенона может передаваться следующей таблицей:

№ металлкетилов	1—2	3—4	5—6	7—8	9
Цвет растворов	Оранжево-красный	Темно-красный	Коричнево-красный	Зеленый	Коричнево-черный
Цвет кристаллов	—	—	Оранжевый	Зеленый	Коричнево-черный

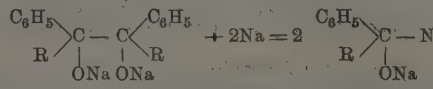
Из таблицы видно, что метилирование и этилирование ацетофенона связано с последовательным углублением окраски соответствующих металлкетилов, причем этилирование быстрее углубляет окраску чем метилирование.

Если окраска металлкетилов вообще может объясняться ненасыщенностью центрального атома углерода, то различие в окраске отдельных кетилов вызывается специфическим характером радикалов, связанных с центральным углеродным атомом.

Тот факт, что все до сих пор полученные свободные радикалы есть окрашенные вещества, является доказательством того, что носителем окраски здесь является именно ненасыщенный атом. Тем не менее, зависимость окраски от строения свободных радикалов является еще и в настоящее время дискуссионным вопросом.

Нам кажется своевременным отметить, что окраска металлкетилов жирного ряда является существенным аргументом в пользу бензоидной формулы и других свободных радикалов с ароматическими группами.

Следует отметить далее, что в случае диметил- и диэтилацетофенона, при избытке металлического натрия, происходит постепенное присоединение второго атома натрия с образованием динатровых производных:



При этом бесцветный осадок пинаколята первого кетона постепенно растворяется, и раствор приобретает темно-зеленую окраску. Коричнево-красная окраска натрий-диэтил-ацетофенона также постепенно превращается в темно-зеленую.

Из химических реакций металлкетилов мы пока изучили действие воды и хлористого бензоила.

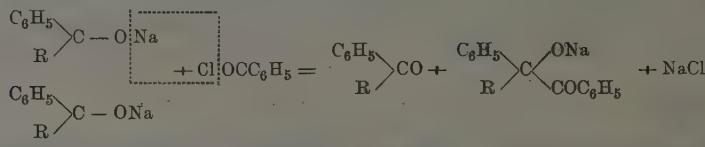
При гидролизе водой изученные нами кетилы ведут себя различно; в случае метил- этил- триметил- и диметилэтилацетофенонов (уравнение 2, 3, 6 и 7) получается смесь соответствующих пинаконов, исходных кетонов и их спиртов; в случае диметил- и диэтилацетофенонов образуется смесь исходного кетона, его спирта и каких то очень густых веществ, не установленного строения; и, наконец, в случае диэтилметил- и триэтилацетофенонов (уравнения 8 и 9) возникает смесь, состоящая только из кетонов и спиртов.

Здесь прежде всего бросается в глаза особое характерное поведение кетонов с вторичными радикалами (уравнения 4 и 5). Насколько сложны могут быть эти превращения показывает пример разложения водой алкоголята пинаколин-пинакона (1). Особое положение этих кетонов обнаруживается далее и в образовании динатровых производных.

Происхождение кетонов и спиртов при разложении водой пинаколятов 2, 3 и 4 может объясняться только вторичным распадом пинаконов под действием щелочи в момент их возникновения. Аналогичный распад был нами наблюдаем и в предыдущих работах (1), а потом подтвержден прямыми опытами Бахмана (8).

Отсутствие пинаконов при разложении водой кетилов 8 и 9 объясняется, вероятно, большой диссоциирующей способностью данных третичных радикалов, вследствие чего возникающие из этих металлкетилов промежуточные спирты R_2COH или совершенно не соединяются в пинаконы, стабилизируясь в смесь кетонов и спиртов, или же в момент своего образования эти пинаконы особенно легко поддаются разрушающему действию щелочи.

При действии на металлкетилы хлористого бензоила, совершенно не возникает бензоильных производных пинаконов, вероятно, вследствие их малой устойчивости, а реакция происходит по следующей схеме:



При обработке продуктов реакции водой, получается соответствующий кетоспирт и исходный кетон.

Интересно отметить, что и при реакции металлкетилов с иодистым метилом также не образуется производных пинакона, а реакция, повидимому, протекает по вышеприведенной схеме, аналогично хлористому бензоилу.

Приведенные в этой работе данные, вместе с цитированными работами Конанта и его учеников, с несомненностью показывают, что α-разветвленные алкилы, в особенности третичные, обладают ярко выраженной способностью повышения диссоциации, причем их диссоциирующая способность тем больше, чем сильнее их разветвление и чем больше частичный вес (действие третичного гептила).

Лаборатория органической химии
Химического института
при Ленинградском государственном университете
им. А. С. Бубнова.

Поступило
9 XII 1933.

ÜBER METALLKETYLE DER ALIPHATISCH-AROMATISCHEN REIHE

Von I. N. NAZAROV

(Vorgelegt von A. Favorskij, Mitglied der Akademie, d. 13. XII. 1933)

Unsere Untersuchungen über die Reaktionen des metallischen Natriums mit Penta- und Hexamethylaceton (1), wie auch mit Di- und Triäthylpinakolin (2) haben gezeigt, dass die Substitution der Methylgruppe in Pinakolin durch Isopropyl $(CH_3)_2CH$, tertiäres Butyl $(CH_3)_3C$, sekundäres Amyl $(C_2H_5)_2CH$, und tertiäres Heptyl $(C_2H_5)_3C$ die Stabilität der Metallketyle und deren Existenzfähigkeit in monomerer Form stark erhöht. Dabei weist von allen diesen verzweigten Alkylen zweifellos das tertiäre Heptyl den stärksten dissozierenden Einfluss auf.

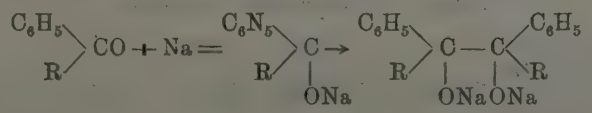
Bis jetzt waren in der Literatur keine zur Genüge vollständigen Angaben über den relativen Einfluss verzweigter aliphatischer Gruppen auf die Dissoziation in freie Radikale anzutreffen (3, 4, 5).

Um den dissoziierenden Einfluss der normalen, sekundären und tertiären Alkyle zu studieren, haben wir noch die Reaktion zwischen metallischem Natrium und alkylierten Acetophenonen untersucht. Zu diesem Zwecke wählten wir Acetophenon, Methylacetophenon, Äthylacetophenon, Dimethylacetophenon, Diäthylacetophenon, Trimethylacetophenon, Dimethyläthylacetophenon, Diäthylmethylacetophenon und Triäthylacetophenon.

Bei Einwirkung von Natrium auf die ersten vier Ketone tritt eine te oder dunkelrote Färbung auf, welche nach einigen Tagen beim Stehen verschwindet, wobei ein farbloser Niederschlag des betreffenden Pinakolats ausfällt.

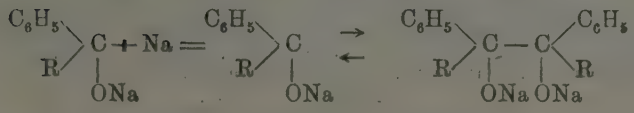
Bei Einwirkung von Natrium auf die letzten fünf Ketone findet keine Assoziation der Metallketyle zu Pinakolaten statt, die intensive Färbung hält sich (in einer trägen Atmosphäre) unbestimmt lange Zeit und im Falle genügender Konzentration der Lösungen scheiden sich die Metallketyle in kristallinischer Form aus.

Die hierbei stattfindenden Reaktionen können durch folgende zwei Gleichungen veranschaulicht werden:



1 2 3 4

$R = CH_3;\ C_2H_5;\ n-C_3H_7;\ i-C_3H_7$



5 6 7 8 9

$R = (C_2H_5)_2CH;\ (CH_3)_3C;\ (CH_3)_2(C_2H_5)C;\ (CH_3)(C_2H_5)_2C;\ (C_2H_5)_3C$

Aus diesen Daten ist zu ersehen, dass eine Substitution der Methylgruppe in Acetophenon durch Äthyl, Propyl und Isopropyl noch nicht genügt, um die Metallketyle stabil und assoziationsunfähig zu machen (Gleichungen 2, 3, 4).

Nur bei Substitution des Methyls in Acetophenon durch sekundäres Amyl (Gleichung 5) kann sich das entstehende Ketyl in Lösung unbestimmt lange erhalten. Die übrigen Metallketyle (Gleichung 6, 7, 8 und 9) mit tertiären Alkylen sind ebenfalls vollständig stabil und scheiden sich aus der Lösung bei genügender Konzentration in kristallinischer Form aus.

Bei Summierung der erzielten Beobachtungen können wir die untersuchten Alkyle nach dem Grade ihres Einflusses auf die Dissoziation in folgende Gruppen (in steigender Reihenfolge) einteilen:

$$\underset{I}{CH_3};\ \underset{}{C_2H_5};\ \underset{}{n=C_3H_7} < \underset{II}{(CH_3)_2CH} < \underset{}{(C_2H_5)_2CH};\ \underset{III}{(CH_3)_3C} <$$

$$< \underset{IV}{(CH_3)_2(C_2H_5)C};\ \underset{}{(CH_3)(C_2H_5)_2C};\ \underset{}{(C_2H_5)_3C}$$

Unsere Resultate betreffend den dissoziierenden Einfluss der erwähnten Alkylreihe und demnach deren lockernde Wirkung auf die Carbonylbindung der Ketone, stehen in bemerkenswertem Einklang mit analogen anderweitigen Ergebnissen, die mittels Ramanspektren erhalten wurden. In einer unlängst erschienenen Arbeit haben Kohlrausch und Pongratz (6) gezeigt, dass die Carbonylbindung der Ketone folgerecht immer mehr gelockert wird, wenn neben dem Carbonyl die folgenden Gruppen stehen: $CH_3 < RCH_2 < < R_2CH < R_3C$. Hier wird die grösste lockernde Einwirkung ebenfalls den tertiären Radikalen zugeschrieben. Einen analogen Einfluss übt nach den selben Autoren auch die Conjugation der Carbonylgruppe mit der Äthylenbindung aus.

Es ist zu vermerken, dass die Addition des Natriums an aliphatisch-aromatische Ketone sowohl in Lösung als auch ohne Lösungsmittel, sehr energisch verläuft, was auf eine viel bedeutendere Ungesättigtheit des Karbonylsauerstoffs im vergleich zu aliphatischen Ketonen hinweist. Die gefärbten Lösungen allen untersuchten Metallketyle entfarben sich an der Luft, worauf sie die Wasserstoffperoxydreaktion aufweisen. In freier kristallinischer Form erhalten und analysiert wurden nur die Metallketyle der letzten vier Ketone (Gleichungen 6, 7, 8 und 9).

Selbige sind in Äther und Benzol ziemlich schwer löslich und entfärben sich allmählich an der Luft.

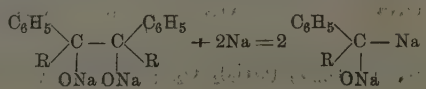
Intensiv gefärbte Lösungen dieser Ketyle, wenn vorsichtig an der Luft entfärbt, können ihre Farbung in schwachem Grade bei Luftausschluss wiedergewinnen. Dieser Umstand weist darauf hin, dass die Metallketyle sich in der Lösung nicht ausschliesslich in dissoziierter Form, sondern im Gleichgewichte mit Pinakolaten befinden, wobei der Charakter dieses Gleichgewichts allmählich sich nach der Seite der Metallketyle hin beim Übergange von Trimethyl zu Triäthylacetophenon (von 6 zu 9). entsprechend der Steigerung der dissoziierenden Fahigkeit der tertiären Radikale, verschieben muss.

Die Farbveränderung der Metallketyle nach Massgabe der Alkylierung von Acetophenon kann durch folgende Tabelle wiedergegeben werden:

№ der Metallketyle	1—2	3—4	5—6	7—8	9
Färbung der Lösungen	Orangerot	Dunkelrot	Braunrot	Grün	Braunschwarz
Färbung der Kristalle	—	—	Orange	Grün	Braunschwarz

Aus der Tabelle ist zu ersehen, dass die Methylierung und Äthylierung von Acetophenon mit folgerechter Farbenvertiefung der entsprechenden Metallketyle verbunden ist, wobei die Äthylierung schneller die Färbung vertieft, als die Methylierung.

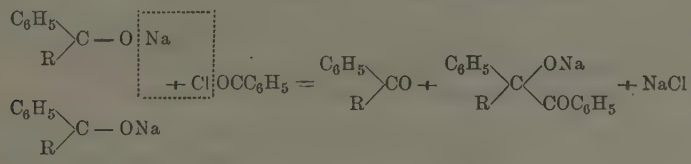
Weiter ist zu vermerken, dass im Falle von Dimethyl- und Diäthylacetophenon, bei Überschuss von metallischem Natrium eine allmähliche Addition des zweiten Natriumatoms unter Bildung von Dinatriumderivaten stattfindet:



Bei der Hydrolyse durch Wasser verhalten sich die von uns studierten Ketyle verschieden: im Falle von Methyl-, Äthyl-, Trimethyl- und Dimethylathylacetophenonen (Gleichung 2, 3, 6, 7) erhält man ein Gemisch von entsprechenden Pinakonen, Ausgangsketonen und deren Alkoholen; im Falle von Dimethyl- und Diäthylacetophenonen entsteht ein Gemisch von Ausgangsketon, von dessen Alkohol und gewissen sehr dickflüssigen Substanzen von nicht festgestellter Struktur, und endlich im Fall von Diäthylmethyl- und Triäthylacetophenonen (Gleichung 8, 9) entsteht ein Gemisch, das nur aus Ketonen und Alkoholen besteht.

Die Entstehung von Ketonen und Alkoholen bei der Zersetzung der Pinakolate 2, 3 und 4 durch Wasser, kann nur durch einen sekundären Zerfall der Pinakone unter Alkalieinwirkung im Moment ihrer Entstehung erklärt werden. Ein analoger Zerfall wurde von uns auch in früheren Arbeiten [1] beobachtet und späterhin durch direkte Versuche von Bachmann [8] bestätigt.

Bei Einwirkung von Benzoylchlorid auf Metallketyle entstehen keinerlei Benzoylderivate der Pinakone, wahrscheinlich infolge ihrer geringen Stabilität, und die Reaktion verläuft nach folgendem Schema:



Bei Behandlung der Reaktionsprodukte mit Wasser wird das entsprechende Ketoalkohol und das Ausgang-keton erzielt.

Von Interesse ist es hervorzuheben, dass auch bei der Reaktion von Metallketylen mit Methyljodid ebenfalls keine Pinakonderivate entstehen und die Reaktion offenbar nach dem angeführten Schema analog dem Benzoylchlorid verläuft.

Die in vorliegender Arbeit angeführten Daten, wie auch die zitierten Arbeiten von Conant und seinen Mitarbeitern, zeigen zweifellos, dass die α-verzweigten Alkyle, besonders die tertiären, eine sehr ausgeprägte Fähigkeit der Dissoziationssteigerung besitzen, wobei ihre dissoziierende Fähigkeit um so grösser ist, je stärker ihre Verzweigung und je höher das Molekulargewicht (Wirkung des tertiären Heptyls) ist.

Organische Abteilung des chemischen Instituts der staatl. Universität. Leningrad.

Eingegangen d. 9. XII. 1933.

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА — LITERATUR

[1] А. Е. Фаворский и Н. Н. Назаров. Изв. Ак. Наук СССР, № 9 (1933). [2] И. Н. Назаров. ДАН, № 3, 1934. I. Nazarov. C. R. de l'Ac. d. Sci. de l'URSS, № 3, 1934. [3] J. Am. Ch. Soc., 47, 572 (1925); 47, 3068 (1925); 48, 1743 (1926). [4] J. Am. Ch. Soc., 50, 2041 (1928). [5] J. Am. Ch. Soc., 55, 2098 (1933). [6] B., 66, 1355 (1933). [7] J. Am. Ch. Soc., 55, 1779 (1933). [8] J. Am. Ch. Soc., 55, 355 (1933). [9] B., 44, 1187 (1911).

ХИМИЯ

П. П. БУДНИКОВ

К РЕАКЦИИ ВОССТАНОВЛЕНИЯ СУЛЬФАТА НАТРИЯ ДО СЕРНИСТОГО НАТРИЯ

(*Представлено академиком Н. С. Курнаковым 9 XII 1933*)

Современный технический способ получения сернистого натрия состоит в накаливании при температуре около 1000° в пламенных подовых или вращающихся печах смеси сульфата натрия с углем (в отношении примерно 3 : 1). Этот процесс получения Na_2S сопровождается значительным расходом топлива, невысоким выходом (в лучшем случае около 68 — 74%) и длительностью операции; при этом продукт не отличается чистотой.

Реакция восстановления Na_2SO_4 до Na_2S неоднократно изучалась (1), но до сего времени имеются разногласия взглядов на ее течение (2). Теоретически мыслятся две основных реакции:

$$Na_2SO_4 + 4C = Na_2S + 2CO_2,$$
$$Na_2SO_4 + 4C = Na_2S + 4CO.$$

Наши исследования (3) показали, что главная составная часть газов, выделяющихся при реакции восстановления сульфата углем, есть CO_2, а CO является, повидимому, вторичной реакцией: $CO_2 + C \rightleftarrows 2CO$. Однако, как показал Бертело (4) и как было доказано нашими исследованиями (5), чистый уголь а атмосфере инертного газа не восстанавливает Na_2SO_4 при температуре 800 — 850°.

Температура начала восстановления сульфата натрия до Na_2S зависит от чистоты и плотности угля взятого для опыта. Реакция фактически в первый момент осуществляется в твердых фазах. Смесь сульфата и угля помещалась на дно кварцевой пробирки, закрытой пробкой с пирометром, доходящим до дна; воздух вытеснялся из пробирки струей N_2; пробирка помещалась в электрическую печь. За начало реакции принималось усиленное выделение пузырьков газа в промывных сосудах и помутнение раствора $Ba(OH)_2$.

Данные исследования: чистый сахарный уголь — начало реакции при 800° С; при древесном березовом угле — 750° С; при графите Ачессона (99.9% С) — 880° С; при газовой копоти — 750 — 800° С. Начавшаяся реакция (при постоянной температуре) все более и более ускоряется. Причину ускорения реакции следует искать в постепенном плавлении массы, благодаря образующемуся Na_2S, который служит как бы автокатализатором, понижая температуру плавления сульфата. Наблюдения над количеством газов, выделяющихся при реакции восстановления Na_2SO_4 углем, показали, что выделение газообразных продуктов происходит в течение около 10 минут. Это дало основание полагать, что реакция протекает гораздо быстрей, чем это предполагалось раньше (до 40 минут).

При достаточном избытке угля (соотношение между сульфатом и углем 3 : 1) реакцию восстановления сульфата при 850° С удается провести в течение 2—3 минут, при выходе Na_2S в плаве в 95.0% (6); из этого времени следует 1—1.5 минуты отнести на разогрев массы. При 1100° (при соотношении сульфата и угля 4 : 1) выход Na_2 в плаве достигал 88.6% через 40 секунд. Эти исследования дают основание перейти на путь

интенсификации производства сернистого натрия, т. е. вместо подовых и вращающихся печей осуществлять реакцию восстановления Na_2O_4 до Na_2S в пространстве, при помощи распыления сульфата в пламени пылевидного топлива, пульверизации сульфата в окиси углерода, водорода и т. п.

Повышенная температура и увеличение времени прокаливания смеси сульфата и угля всегда ведет к уменьшению выхода Na_2S в плаве и к выделению SO_2. Отсюда мы заключили, что Na_2SO_4 способен реагировать с образующимся Na_2S. Rengade и Costéanu показали, что Na_2S при температуре размягчения стекла превращается в дисульфид: $2Na_2S = 2Na_2S_2 + 2Na$. Однако, Na не может, как показывает вычисление, реагировать с Na_2SO_4 при температуре около 1000° с образованием SO_2. Повидимому, только одно направление реакции возможно термодинамически:

$$Na_2SO_4 + Na_2S_2 = 4Na + 2SO_2 + S.$$

Восстановление сульфата натрия до Na_2S, при известных условиях, может быть произведено также и с CO по реакции:

$$Na_2SO_4 + 4CO = Na_2S + 4CO_2 + 33.9 \text{ кал.}^*$$

Однако, как показывает опыт, чистая окись углерода, в отсутствии катализатора, не восстанавливает Na_2SO_4 до Na_2S, по крайней мере при температуре до 850° C.

Уголь, Ni или $NiCl_2$ (от 0.012 до 0.1%) и др. способствуют реакции восстановления Na_2SO_4 до Na_2S при указанной температуре ([7]). Однако, каталитическое действие соединений никеля незначительно (выход Na_2S в плаве 42.4 до 45.5%) по сравнению с углем (выход Na_2 в плаве 82.5%) при 850° и продолжительности нагревания 40 мин.

Однако, при действии „отходящих газов“ из лодочки с реагирующей смесью сульфата с углем на чистый сульфат, происходит образование значительных количеств Na_2S. Так, при температуре 870° и соотношении сульфата и угля 2 : 1, выход Na_2S в первой лодочке составлял 83.3%, а во второй 48.6%. Загружая же в первую лодочку только уголь (уголь из сахара), а во вторую чистый сульфат, мы получили: во второй лодочке выход Na_2S 41.7%, а в третьей 13.9%. Существенным фактором восстановления Na_2SO_4 углем является давление. В вакууме (15 мм ртутного столба) реакция восстановления частично протекает с выделением свободной серы.

Реакция восстановления Na_2SO_4 водородом отличается от реакции восстановления сульфата CO своим эндотермическим эффектом:

$$Na_2SO_4 + 4H_2 = Na_2S + 4H_2O - 5.5 \text{ кал.}^{**}$$

Вычисление по приближенной формуле Нернста показывает, что эта реакция возможна термодинамически даже при низких температурах, что обусловлено очень низкой малой химической постоянной водорода. В отличие от CO, водород действует на Na_2SO_4 в отсутствии катализатора уже при сравнительно низких температурах: при 800° в течение 45 мин. выход Na_2S в плаве — 44.4%, при 900° — 68%, при 900° в течение 30 мин. выход — 70.4%, а в течение 60 мин. — 68.7%; при температуре 1000° в течение 45 мин. выход 60%, а при 1100° в течение 35 мин. — 52%. Выход сернистого натрия при восстановлении Na_2SO_4 до Na_2S в присутствии Ni при температуре 800° в течение 45 мин. — 81.6%, при 900° — 83.2%, а при 1000° — 47.3%.

* Вычислено по Landolt-Börnstein Tabellen, 1923.

** Вычислено принимая тепло образования H_2O — 58.3 кал.

Реакция восстановления Na_2SO_4 водородом осложняется разложениями, которые приводят к выделению H_2S и S и к образованию избыточной щелочи в продукте. Сложное объяснение образования этих побочных продуктов дает Бертело ([8]). По его мнению первая стадия реакции протекает по уравнению:

$$K_2SO_4 + 4H_2 = KOH + KSH + 3H_2O.$$

В действительности же нет сомнения, что реакция протекает нормально по уравнению: $Na_2SO_4 + 4H_2 = Na_2S + 4H_2O$. Образование же H_2S происходит за счет разложения Na_2S водяным паром:

$$Na_2S + 2H_2O = 2NaOH + H_2S.$$

Сероводород, в зависимости от температуры, может появляться в отходящих газах или разлагаться на H_2 и S. Благодаря же побочной реакции между Na_2S и Na_2SO_4 при высоких температурах в отходящих газах появляется также SO_2.

Харьковский химико-технологический институт.

Получено 9 XII 1933.

CHEMISTRY

ON THE REACTION OF THE REDUCTION OF SODIUM SULPHATE TO SODIUM SULPHIDE

By P. BUDNIKOV

(*Communicated by N. Kurnakov, Member of the Academy, 9. XII. 1933*)

The modern technical method of obtaining sodium sulphide consists in heating a mixture of sodium sulphate with coal (ratio about 3:1) at a temperature of about 1000° in a flaming open-hearth or rotating furnace. This process of obtaining Na_2S requires a great quantity of fuel, gives a low yield (68 — 74% at the utmost), takes a great deal of time, but the resulting product is not quite pure.

The reaction of the reduction of Na_2SO_4 to Na_2S has been much studied ([1]), but the opinions regarding its course still differ ([2]). Theoretically there exist two fundamental reactions:

$$Na_2SO_4 + 4C = Na_2S + 2CO_2,$$
$$Na_2SO_4 + 4C = Na_2S + 4CO.$$

Our researches ([3]) heve shown that the principal component of the gases which are evolved during the reaction of the reduction of sulphate by coal is CO_2, whereas CO apparently is the secondary reaction: $CO + C \rightleftarrows 2CO$. However, as it has been shown by Berthelot ([4]) and proved by our investigations ([5]), pure coal does not reduce Na_2SO_4 in the atmosphere of an inert gas at the temperature of 800—850°.

The temperature of the beginning of the reduction of sodium sulphate to Na_2S depends on the purity and density of coal used for the experiment. Practically the reaction begins in solid phases. The mixture of sulphate with coal was placed at the bottom of a quartz test-tube stopped with a cork provided with a pyrometer reaching to the bottom, the air was forced out of the tube by a spray of N_2, and the tube was placed into an electric furnace. The increased formation

of gas bubbles in washing vessels and the clouding of the solution $Ba(OH)_2$ were considered the beginning of the reaction.

Data of the research: with pure sugar coal the reaction begins at 800° C, with birch charcoal — at 750° C, with Achesson's graphite (99.9% C) — at 880° C, with gas soot — at 750° to 800° C. The reaction once having begun its rate continually (at a constant temperature). The cause of the acceleration of the reaction is probably the gradual melting of the mass, owing to the formation of Na_2S, which acts as an autocatalyzer, lowering the melting point of the sulphate. The study of the quantity of the gases evolved during the reduction reaction of Na_2SO_4 by coal has shown that the gaseous products are evolved during approximately 10 minutes. This has given reason to think that the reaction proceeds much quicker than it was thought before (up to forty minutes).

With a sufficient excess of coal (the ratio of sulphate to coal being 3:1) the reduction reaction of sulphate at 850° C can be carried out in 2—3 minutes, with a 95.0% yield of melting Na_2S (6). About 1—1.5 minutes must be deducted for the heating ot the mass. At a temperature of 1100° (the ratio of sulphate to coal being 4:1) the yield of melted Na_2 attained 88.6% in 40 seconds.

These investigations provide a basis for intensifying the production of sodium sulphate, i. e. for effecting the reduction reaction not in open hearth or rotating furnaces, but in space, by atomizing the sulphate in the flame of atomized fuel, by pulverizing the sulphate in carbon monoxide, etc.

The rise of the temperature and the lengthening of the time of heating the mixture of sulphate and coal always results in lowering the yield of melted Na_2S and in the evolution of SO_2. Hence, we have concluded that Na_2SO_4 is capable of reacting with the Na_2S formed. Rengade and Costéanu have shown that Na_2S at a glass-softening temperature is transformed into a disulphide: $2Na_2S = 2Na_2S_2 + 2\,Na$. However, Na cannot, as has been proved by calculation, react wits Na_2SO_4 at the temperature of about 1000° with the formaton of SO_2. Obviously only one direction of the reaction is thermodinamically possible:

$$Na_2SO_4 + Na_2S_2 = 4Na + 2SO_2 + S.$$

The reduction of sodium sulphate to Na_2S under given conditions can also be effected with CO according to the reaction:

$$Na_2SO_4 + 4CO = Na_2S + 4CO_2 + 33{,}9\ \text{cal.}^*$$

However, as shown by experiments, pure carbon monoxide does not reduce Na_2SO_4 to Na_2S in the absence of a catalyzer, at least at a temperature below 850° C.

Coal, Ni or $NiCl_2$ (from 0.012 to 0.1%), etc., promote the reduction reaction of Na_2CO_4 to Na_2S at the above-mentioned temperature (7). The catalyzing effect of nickel compounds, however, is low (yield of melted Na_2S —42.4 to 45.5%) as compared with coal (yield of melted Na_2 — 82.5%) at 850° and 40 minutes of heating.

However, as a result of the action of the 'waste gases' from the boat with the reacting mixture of the sulphate with coal on pure sulphate, a considerable quantity of Na_2S is formed. Thus, at 870° C and with the ratio of sulphate to coal 2:1, the yield in the first boat was 83.3% and in the second —48.6%. When loading the first boat only with coal (coal from sugar) and the second — with pure sulphate, we obtained the yield

* Calculated with the aid of the Landolt-Börnstein Tabellen of 1923.

of Na_2S in the second boat — 41.7%, and in the third — 13.9%. Pressure is an important factor in the reduction of Na_2SO_4 by coal. In a vacuum (15 mm of mercury column) the reduction reaction takes place partly, with the evolution of free sulphur.

The reduction reaction of Na_2SO_4 by hydrogen differs from the reduction reaction of sulphate CO by its endothermic effect:

$$Na_2SO_4 + 4H_2 = Na_2S + 4H_2O - 5.5 \text{ cal.}^*$$

Calculations by Nernst's approximate formula show that the reaction is thermodinamically possible at low temperatures, which is due to the very low chemical constant of hydrogen. Unlike CO, hydrogen acts on Na_2SO_4 in the absence of a catalyzer even at comparatively low temperatures: when it acts for 45 minutes at 800° the yield of melted Na_2S is 44.4%; at 900° — 68%; at 900° — during 30 minutes — 70.4%, but during 60 minutes — 68.7%; at 1000° during 45 minutes — 60%, but at 1100° during 35 minutes — 52%. The yield of sodium sulphide at the reduction of Na_2SO_4 to Na_2S in the presence of Ni at 800° during 45 minutes is 81.6%; at 900° — 83.2%, and at 1000° — 47.3%.

The reaction of the reduction of Na_2SO_4 by hydrogen is complicated by decompositions which lead to the evolution of H_2S and S and to the formation of an excess of alkali in the product. A complicated explanation of the formation of these accessory products is given by Berthelot [8]. In his opinion the first stage of the reaction proceeds according to the following equation:

$$K_2SO_4 + 4H_2 = KOH + KSH + 3H_2O.$$

In reality, however, there is no doubt that the reaction proceeds normally according to the folloving equation:

$$Na_2SO_4 + 4H_2 = Na_2S + 4H_2O.$$

The formation of H_2S takes place at the expense of the decomposition of Na_2S by water vapour:

$$Na_2S + 2H_2O = 2NaOH + H_2S.$$

Hydrogen sulphide in connection with the temperature can either appear im the waste gases or be decomposed into H_2 and S. Owing to the accessory reaction of Na_2S with Na_2SO_4 at high temperatures, SO_2 can also appear in the waste gases.

Kharkov Chemico-Technological Institute.

Received 9. XII. 1933.

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА — REFERENCES

[1] Moissan. Traité de chimie minérale. III, 119, 334, 321. — Gmelin-Kraut. Handbuch der anorg. Chemie. II, 54, 38, 324, 308. [2] P. P. Budnikoff. Z. f. angew. Chemie, 46, 1926, 398. — Chem. Ztg., 1927, 821, 841 und 862. — Abegg. Handbuch der anorg. Chemie. 1908, Bd 2, 270. — Lunge. Sodaindustrie, 1909, Bd 2, 436. [3] P. P. Budnikoff und A. N. Sysojeff. Z. f. anorg. und allgem. Chem., 1928, Bd 170, H. 3, 15. — П. П. Будников и А. Н. Сысоев. Украинский физический журнал, 1928, т. III, № 2, стр. 113. P. Budnikoff und Sysojeff. Ukrainian Chemical Journal, 1928, v. III, № 2, p. 113. [4] C. R., 110, 1106, 1890. [5] P. P. Budnikoff. Z. f. angew. Chem., 1926, № 46, 398. — П. П. Будников. Труды 3-го съезда технических работников химической промышленности, 1926, стр. 23. P. Budnikoff. Proceedings of the 3rd Congress of the Technical Workers of Chemical Industry, 1926, p. 23. [6] P. P. Budnikoff. Z. f. anal. Chem., 67, 1925, 245. — P. P. Budnikoff und K. G. Krause. Z. f. anorg. u. allgem. Chem., Bd 122, 1922, 171. [7] P. P. Budnikoff and E. Shilov. J. Soc. Chem. Ind., 1928, v. XLVII, № 16, p. 111. [8] C. R., 156, 1913, 791.

* Assuming 53.3 cal. to be the heat of the formation of H_2O.

БИОЛОГИЯ

Б. Д. МОРОЗОВ

СТИМУЛИРУЮЩЕЕ ДЕЙСТВИЕ ЭМБРИОНАЛЬНЫХ ЭКСТРАКТОВ И ТКАНЕЙ НА РЕГЕНЕРАЦИЮ У АМФИБИЙ

(Представлено академиком А. А. Рихтером 12 I 1934)

Регенерационные процессы являются весьма лабильными, сравнительно легко сдвигаемыми во времени. Среди большого количества стимуляторов реституции особое значение имеют эмбриональные экстракты, являющиеся мощными факторами ускорения клеточных делений. Эти экстракты заключают в себе трефоны (Carrel) и другие питательные и активизирующие вещества или, во всяком случае, вещества, содействующие росту и размножению клеток. Наличие этих веществ в эмбриональных тканях вполне понятно, так как именно эмбриональные ткани обладают наибольшей способностью к росту и размножению.

Опытами с культивированием тканей in vitro (Carrel, Ebeling, Baker, A. Fischer) выяснено, что основным стимулятором размножения клеток являются протеозы, содержащиеся в эмбриональном экстракте.

Эмбриональные ткани стимулируют также размножение клеток и in vivo, что установлено опытами кормления головастиков лягушки порошком, сделанным из эмбрионов различных животных (Carnot, Nakamura).

Поставленные нами опыты на головастиках *Bufo bufo, Rana esculenta* и аксолотлях дали следующие результаты.

Опыты с головастиками

Для каждого опыта подбирались головастики приблизительно одинакового размера, веса (брался суммарный вес 10 штук) и стадии развития — у всех головастиков только что появились задние ноги.

Головастики, которые были использованы для постановки определенных серий опытов, были получены из одной кладки яиц. Животные рассаживались по 10—15 штук в кристаллизаторы, куда наливалось по 1 л или по 500 см^3 воды. Контрольным головастикам давалось 1 или 2 раза (в последнем случае через 2 дня) мясной порошок из расчета 0.2 г на 10 штук *Bufo* и 0.2 г на 5 штук *Rana*. Подопытным головастикам было дано такое же количество порошка, приготовленного из $1^1/_2$—2-месячных человеческих эмбрионов. Мясной порошок и порошок из эмбрионов приготовлялся следующим образом: мышцы коровы или эмбрион целиком (без оболочек) нарезались на мелкие кусочки и высушивались при температуре 45—50°, затем растирались в ступке.

Уже разовой дозы порошка было достаточно, чтобы вызвать ускоренный метаморфоз у подопытных животных. Например (серия 1, опыт № 1) 25% подопытных головастиков *Bufo bufo* в течение 10 дней после одной дозы эмбрионального порошка превратилось в жаб, в то время как у контрольных не только не появилось передних конечностей, но не увеличились в размерах даже и задние.

У *Rana esculenta* соответствующие цыфры — около 20% закончивших метаморфоз у контрольных в течение 10 дней и 60% у подопытных (в среднем).

Для учета скорости регенерации спинного плавника мы поступали так: из плавника вырезывался трехугольный лоскут так, что своей вершиной треугольник касается мышечного слоя хвоста, основанием же удален-

ного лоскута служила граница плавника. Регенерация плавника идет из глубины, от вершины треугольника к основанию. Регенерирующая ткань понемногу заполняет дефект хвоста и, наконец, происходит полное восстановление ампутированной части. Границы старой ткани плавника и новообразующейся ясно видны до конца регенерации, так как регенерирующая ткань обладает более светлой окраской. Это особенно хорошо видно у головастиков жабы, которые обладают нормально довольно темным коричневым цветом кожных покровов. Измерения регенерирующей ткани производились при помощи окуляр-микрометра через 2 или 3 дня. Можно считать, что в среднем на 1 контрольного головастика, у которого закончилась регенерация хвоста, приходится 5 подопытных (с законченной регенерацией).

О ходе процесса восстановления можно судить, сравнивая средние арифметические величины регенерирующей ткани плавника контрольных и подопытных головастиков. Например — серия 1, опыт № 1, *Bufo bufo*. Опыт поставлен 19 VII 1933 г. Первое измерение 22 VII. M (контроль) = = 316.8 μ, M_1 (опыт) = 485.33 μ; 25 VII — M = 644.8 μ, M_1 = 777.6 μ; у 5 подопытных головастиков из 10 регенерация закончилась. 28 VII — M = 937 μ M_1 = 912 μ; закончилась регенерация у первых 3 контрольных головастиков из 10 и еще у 3 подопытных. 1 VIII — у всех подопытных головастиков регенерация закончена.

Ускорение регенерационного процесса у головастиков, получавших в пищу порошок из эмбрионов, таким образом, несомненно.

Опыты с аксолотлями

К аксолотлям была применена несколько иная методика. Подопытные животные или получали в пищу свежие человеческие эмбрионы по 1—$1^1/_2$ г на животное через день, или же им производилась инъекция эмбрионального экстракта, приготовленного из таких же эмбрионов на растворе Рингера, subcutan. или интраперитонеально по 0.3—0.4 $см^3$ через каждые 4—5 дней.

Контрольные животные получали в пищу коровье мясо или мотылей, или и то и другое по 1—$1^1/_2$ г на животное. Для опыта были использованы молодые (6—8-месячные) черные и белые аксолотли. У всех аксолотлей ампутировалась одна передняя или задняя нога, несколько ниже локтевого или коленного сустава, и $1^1/_2$ см хвостового плавника.

Длительность опыта — 60 дней. Регенерирующий хвост измерялся с точностью до 0.5 мм. Регенерация конечности регистрировалась путем установления сроков наступления следующих друг за другом стадий: превращения культи в конус, уплощения его, появления кровеносных сосудов, располагающихся по длине будущих пальцев, дифференцировка фаланг и окончательное формирование пальцев.

Опыты с инъекцией эмбрионального экстракта не дали ясных результатов. Ускорение регенерации как хвоста, так и конечностей, у животных, получавших инъекции, очень незначительно или уже ускорения нет.

Гораздо более ясные результаты дали опыты с кормлением аксолотлей свежими эмбрионами. Эта диэта ведет к несомненному ускорению регенерационных процессов.

В качестве примера приведем измерения хвоста в одной серии опытов.

Серия 4. Размер хвоста у 4 контрольных животных через 30 дней после ампутации: 8 мм, 8 мм, 8 мм, 6 мм; у 6 подопытных: 12 мм, 14 мм, 9 мм, 13 мм, 17 мм, 12 мм.

Что касается конечностей, то у подопытных животных можно было наблюдать ускорение всех перечисленных выше стадий регенерации по сравнению с контрольными. Это ускорение в разных сериях и у разных животных равнялось 5—6 и 10 дням.

Так можно было констатировать у подопытных животных уже дифференцированные пальцы, тогда как у контрольных конечности еще имели вид нерасчлененной пластинки и т. п. Это явное ускорение можно было констатировать у 75% животных. Индивидуальные колебания в скорости регенерации в контроле конечно имели место, но не достигали указанных выше сроков, поэтому ускорение последовательных стадий регенерации у подопытных животных на 5—10 дней следует считать реальным.

Эмбриональные ткани (экстракты) являются в основном хорошим питательным материалом, легко используемым пролиферирующими клетками. При перитонеальном введении экстракта он приводится в соприкосновении с клетками, которые усваивают протеозы экстракта, повидимому, после предварительного расщепления их на более мелкие белковые обломки (полипептиды). Таково же в основном и действие эмбриональных тканей, вводимых per os. Эмбриональные ткани, переработанные регенерирующим органом, являются очевидно одним из основных компонентов того материала, который делает возможным усиление ассимиляционных процессов. Можно предположить далее, что помимо трофической функции эмбриональные ткани, поглощаемые регенерирующим организмом, доставляют клеткам регенерационной бластемы глютатион, содержащийся в значительных количествах в эмбриональных тканях и экстрактах и являющийся мощным стимулятором клеточных делений (Hammett), выполняя функции дыхательного фермента и регулятора окислительно-восстановительного потенциала тканей.

Отделение экспериментальной патологии
Медико-биологического института. Москва.

Поступило
12 I 1934.

BIOLOGIE

STIMULATION DE LA RÉGÉNÉRATION CHEZ LES AMPHIBIES PAR DES TISSUS ET EXTRAITS EMBRYONNAIRES

Par B. MOROZOV

(*Presenté par A. Richter, Membre de l'Académie, le 12. I. 1934*)

RÉSUMÉ

1. L'article est consacré à l'étude de l'action des extraits obtenus des embryons de l'homme et injectés intraperitonéalement sur la régénération des extrémités et de la queue et de l'action de tissus embryonnaires, introduits frais ou en poudre *per os* aux têtards de *Bufo bufo*, *Rana esculenta* et aux axolotls.

2. On a constaté l'action stimulante des tissus embryonnaires sur la vitesse de la métamorphose des têtards et sur la régénération de leur queue.

3. La régénération chez les têtards s'accomplit en moyenne deux fois plus vite que normalement. Les mesures de la nageoire dorsale en régénération se faisaient avec une précision de 5 μ. Par exemple, chiffres obtenus: M (contr.) = 316.8 μ; M_1 (expér.) = 485.33 μ; M (contr.) = 920 μ; M_1 (exper.) = 1376 μ.

4. Une réaction analogue est signalée chez les axolotls.

5. La recrudescence de la régénération chez les axolotls est considérable et se manifeste par une accélération de la reconstitution de la queue et par un établissement plus hâtif de stades déterminés de la régénération des extrémités que cela n'a lieu normalement (l'aplatissement du cône remplaçant le moignon, formation des vaisseaux, division de l'extrémité régénérante en doigts etc).

6. L'accélération de ces stades chez les animaux traités est de 5—6 jusqu'à 10 jours comparativement aux témoins.

7. La stimulation des processus régénérateurs chez les amphibies, sous l'influence de tissus et d'extraits d'embryons peut être expliquée non seulement par leur action trophique, mais, comme on peut le supposer, par celle de la glutathione fournie en grande quantité par les animaux soumis à ce régime qui ont servi à l'expérience ou par la glutathione provenant de la décomposition des albumens des tissus embryonnaires et des extraits.

8. Notre procédé de stimulation de la régénération permet de diriger ces processus en faisant varier leur durée.

Section de Pathologie expérimentale de l'Institut médico-biologique. Moscou.

Manuscrit reçu le 12. I. 1934.

ФИЗИОЛОГИЯ РАСТЕНИЙ

Р. М. БАРЦИНСКИЙ

О ПРОРАСТАНИИ СЕМЯН ЗАРАЗИХИ, ПОРАЖАЮЩЕЙ ПОДСОЛНЕЧНИК

(*Представлено академиком А. А. Рихтером 27 XII 1933*)

Заразиха *Orobanche Cumana* Wallr., паразитирующая на подсолнечнике, причиняет ежегодно большой материальный ущерб нашему народному хозяйству. Радикальных мер борьбы с ней до настоящего времени нет, если не считать некоторых достижений по селекции, позволяющих говорить о наличии или возможности выведения заразихоустойчивых рас подсолнечника, не поддающихся нападению различных физиологических рас заразихи (*А* и *Б*). Тем не менее сохраняет свою актуальность и интерес отыскание мер борьбы с этим паразитом помимо селекции, на базе физиологии прорастания семян подсолнечной заразихи вне корня-хозяина, но в связи с биологическими особенностями его выделений.

С этой целью была разработана соответствующая методика проращивания семян заразихи, и изучалась роль актуальной кислотности среды в процессе их прорастания при наличии корневых веществ, стимулирующих прорастание.

Для иллюстрации способа проращивания и стимулирующего значения клеточного содержимого корней подсолнечника в прорастании семян заразихи приведем один из многочисленных опытов, дававших совпадающие результаты.

15 V на смоченной дестиллированной водой полосках из фильтровальной бумаги были высеяны семена заразихи расы *Б* в 7 чашках Петри. 19 V в одну из них дано было клеточное содержимое корней подсолнечника „Саратовского № 169“ в следующем виде: 5 см^3 дестиллированной

воды плюс 5 капель клеточного содержимого. Остальные 6 чашек остались с дестиллированной водой. Температура колебалась между 26—29 градусами.

Таблица 1

Ход прорастания семян по данному опыту в %

Дата	Чашка с клеточным содержимым	Чашки с дестиллированной водой	
		1-я	2, 3, 4, 5 и 6-я
23 V	14.52	—	—
24 V	35.50	—	—
25 V	46.50	—	—
26 V	50.63	0.50	—
27 V	51.86	0.82	—
28 V	51.86	0.82	—

Из приведенных цыфр видно, что клеточное содержимое корней подсолнечника действительно содержит в себе вещество, являющееся сильным возбудителем прорастания семян заразихи. Более подробное изучение свойств этого стимулятора показало прежде всего его устойчивость к кипячению втечение $^1/_2$ часа, т. е. его термостабильность.

В дальнейшем, поэтому, вытяжка стимулятора получалась следующим образом: 5 г корней подсолнечника обдавались 100 см^3 кипящей дестиллированной воды, и настой сейчас же отфильтровывался, после чего фильтрат применялся для проращивания семян заразихи. Для точного количественного учета процента проросших семян заразихи применялись полоски фильтровальной бумаги шириной около 1 мм. Поле зрения микроскопа получалось ограниченным с двух сторон, и, при движении чашки Петри параллельно полоскам, создавалась возможность точного учета количества семян заразихи, находившихся на каждой полоске. Подстилкой для полосок фильтровальной бумаги служило стекло, разрезанное на бруски, шириною около 6—7 мм, а полоски фильтровальной бумаги клались на границе соприкосновения этих брусочков. Методика эта обеспечивала равномерное прорастание на всей поверхности полосок.

Для разрешения вопроса о значении актуальной кислотности среды в прорастании семян заразихи, при наличии стимулятора, брались вытяжки на дестиллированной и водопроводной воде ростовского н/Дону городского водопровода, как среды со слабой щелочной реакцией. *pH* вытяжек определялись индикаторным методом, показания которого были проверены электрометрической установкой. Полученные результаты сведены в таблице 2.

Уже из этих ориентировочных опытов видно, что актуальная кислотность среды и наличие стимулятора прорастания исследованных семян заразихи приводят к явлениям разного порядка. В дальнейшем данные эти были подтверждены методом буферных смесей по Мак Ильвену, создававших условия действия стимулятора в определенных градациях *pH*.

pH	Раса *А*	Раса *Б*
4.6	46.1 %	30.4 %
6.00	63.7	59.20
8.0	27.2	21.3
9.0	0.81	0.13

Таблица 2

Процент проросших семян заразихи

	pH 5.75—5.90 Вытяжка дестиллир. водой	*pH* 8.5—8.6 Вытяжка водопровод. водой	Дестиллированная вода	Водопроводная вода
СЕМЕНА 1931 г. СБОРА				
Воронежские				
Раса *А*	55.00	49.33	0.25	0.0
Раса *Б*	38.83	35.00	0.00	0.0
Кубанские				
Отрадненский район				
Раса *А* . . .	56.6	20.00	0.1	0.0
Медвежинский район				
Раса *А*	63.10	34.00	0.1	0.0
Невиномысский район				
Раса *А*	78.2	40.80	0.1	0.0
Донские				
Раса *Б*	36.33	29.33	0.15	0.0
СЕМЕНА 1932 г. СБОРА				
Донские				
Раса *Б*	59.66	47.22	0.60	0.0
Раса *Б*	66.90	51.90	0.00	0.0

Из приведенных цифр следует, что актуальная кислотность среды сама по себе не является естественной причиной прорастания вышеозначенных семян заразихи и что в корнях подсолнечника имеются вещества, могущие вызвать прорастание семян заразихи в значительной степени независимо от актуальной кислотности среды. Нужно сказать, что саратовская заразиха, за отсутствием у нас ее семян, в наших опытах не участвовала. При сопоставлении данных, изложенных в настоящей работе, и литературных данных по проращиванию семян саратовской заразихи, напрашивается мысль, что она повидимому представляет собою особый экотип, хотя и относится по своему отношению к подсолнечнику „саратовскому № 169“ к расе *А*.

Основные наши выводы относятся, следовательно, к расам *А* и *Б*, паразитирующих на подсолнечнике в районах ЦЧО, Кубани и Дона.

Установленные зависимости прорастания семян заразихи от *pH* и стимулятора вполне подтвердились и в почвенных условиях.

Несмотря на то, что реакция почвенной среды нашей станции слабо щелочная, семена заразихи под воздействием корневой вытяжки проросли в почве настолько интенсивно, что после гибели их засеянный подсолнечник „саратовский № 169“ оказался не пораженным. Было взято 6 небольших горшков с почвой объемом в 500 см^3; в каждой из них вносилось 0.5 г семян заразихи и равномерно размешивались с почвой. Из них 4 поливались корневой вытяжкой подсолнечника „саратовского № 169“, а 2 остальных служили контролем, т. е. поливались водой. Поливы производились 4 раза по 150 см^3 вытяжки с промежутком в 3 дня; между 3-м и 4-м поливом был промежуток в 2 недели, а между 4-м и высушиванием почвы — 3 недели, чтобы дать возможность семенам заразихи прорасти полностью. Производившиеся затем высушивания горшков в течение 2 недель имели целью погубить проростки проросших семян заразихи.

После высушивания всех 6 горшков в них высевался подсолнечник „саратовский № 169". В месячном возрасте корни подсолнечника отмывались и просматривались. Результаты оказались следующие: в контроле (среднее из 2 горшков) на корнях оказалось 82 внедрившихся заразихи. Во всех остальных 4 горшках, поливавшихся предварительно корневой вытяжкой, поражение — 0. Данные цифры нельзя толковать как результат смещения под воздействием корневой вытяжки реакции почвенной среды в сторону слабо кислой, так как буферность почвы достаточно велика.

Выводы

1. Семена заразихи *Orobanche Cumana* Wallr. могут прорастать и без наличия корневых выделений растения-хозяина в дестиллированной воде; это относится к обоим расам, *A* и *Б*.

2. В корнях подсолнечника имеется стимулятор прорастания семян заразихи, легко растворимый в воде и термостабильный.

3. Актуальная кислотность среды не является естественной причиной прорастания семян заразихи. При наличии стимулятора семена прорастают и при неблагоприятных *pH*, хотя и с меньшей интенсивностью.

4. Действие стимулятора корневой вытяжки подсолнечника в почвенной среде проявляется достаточно эффективно, давая перспективу выработки меры борьбы с паразитом путем внесения в почву стимулятора, полученного в той или иной форме.

В заключение необходимо отметить, что настоящая тема, в части прорацивания семян заразихи на клеточном содержимом корней подсолнечника, начата была мною еще в 1929 году под непосредственным руководством А. А. Ничипоровича, бывшего заведующего Отделом прикладной ботаники Северокавказской краевой опытной станции. В дальнейшем большую помощь в настоящей работе оказал академик А. А. Рихтер.

Станция по борьбе с заразихой.
Ростов н/Дону.

Поступило
27 XII 1933.

PLANT PHYSIOLOGY

ON THE GERMINATION OF THE SEEDS OF *OROBANCHE CUMANA*

By R. BARCINSKIJ

(*Communicated by A. Richter, Member of the Academy, 27 XII 1933*)

Orobanche Cumana Wallr., a plant growing parasitically on sunflower, does a great yearly damage to our national economy. No radical measures of combating it have as yet been found, not to mention some selection achievements justifying the assertion to the effect that it is possible to raise races of sunflower capable to withstand the attacks of different physiological races of *Orobanche Cumana* (*A* and *B*). Nevertheless it is worth while to try to find some measures of combating this parasite over and above selection, measures founded upon the physiology of the germination of the *Orobanche Cumana* seeds outside the host's root, but in connexion with the biological characteristics of its secretions.

For that purpose, we have evolved methods of germinating the seeds of *Orobanche Cumana* and have studied the role of the actual acidity of the

medium in the process of their germination in the presence of substances stimulating their germination.

In order to illustrate the method of germinating and the stimulating role of the cellular contents of the sunflower roots in the process of germination, we shall describe one of the numerous experiments the results of which coincided.

On May 15 the seeds of *Orobanche Cumana* of the race *B* were sown on strips of filter paper soaked in distilled water in 7 Petri's cups. On May 19 the cellular contents of the roots of the sunflower 'Saratovsky № 169' was introduced into one of them in the following proportion: 5 cm^3 of distilled water plus 5 drops of the cellular contents. The other 6 cups remained with distilled water. The temperature ranged from 26 to 29°C.

Table 1

Germination of the Seeds in the Experiment (%)

Date	Cup with the cellular contents	Cups with distilled water	
		1st	2, 3, 4, 5, and 6 th
23 V	14.52	—	—
24 V	35.50	—	—
25 V	46.50	—	—
26 V	50.68	0.50	—
27 V	51.86	0.82	—
28 V	51.86	0.82	—

The figures given in the table show that the cellular contents of the sunflower roots really contains a substance which is a strong stimulator of the germination of the seeds in question. A more detailed study of the properties of this substance revealed first of all its capacity to stand boiling during half an hour, i. e. its thermostability.

Therefore, the extract of this stimulator was obtained as follows: 5 g of sunflower roots were steeped in 100 cm^3 of boiling distilled water, and the infusion was immediately filtered, the filtrate being used for germinating the seeds of *Orobanche Cumana*. In order to ensure an exact calculation of the percentage of seeds which have germinated, the strips of filter paper were about 1 mm wide. The field of vision of the microscope was thus limited on both sides, and it became possible to calculate exactly the number of seeds on each strip, while moving the cup in a direction parallel to the strips. The strips of filter paper were laid upon glass cut lengthwise into pieces of about 6—7 mm wide, the strips being placed along the line of contact of these pieces. This method ensured uniform germination all over the surface of the strips.

In order to elucidate the role of the actual acidity of the medium in the germination of *Orobanche Cumana* seeds in the presence of the stimulator, we used extracts obtained with distilled water and the water of the Rostov-on-Don water-supply system as a medium with a weakly alkaline reaction. *pH* of the extracts were determined by the indicator method, and the results were checked up electrometrically. The data obtained are tabulated below.

Table 2

Percentage of seeds that germinated

	pH 5.75—5.90 Distilled water extract	*pH* 8.5—8.6 City water extract	Distilled water	City water
SEEDS GATHERED IN 1931				
Voronezh region				
Race *A*	55.00	49.33	0.25	0.0
Race *B*	38.33	35.00	0.00	0.0
Kuban region				
Otrádnensky district				
Race *A*	56.6	20.00	0.1	0.0
Medvezhinsky district				
Race *A*	63.10	34.00	0.1	0.0
Nevinomyssky district				
Race *A*	78.2	40.80	0.1	0.0
Don region				
Race *B*	36.33	29.33	0.15	0.0
SEEDS GATHERED IN 1932				
Don region				
Race *B*	59.66	47.22	0.60	0.0
Race *B*	60.90	51.90	0.0	0.0

These tentative experiments show that the actual acidity of the medium and the presence of the stimulator of the germination of the seeds in question have different consequences. Later on, these data were corroborated by Mac Ilven's method of buffer mixtures, which set up conditions of the action of the stimulator in definite gradations of *pH*.

pH	Race *A*	Race *B*
4.6	46.1 %	30.4 %
6.00	63.7	59.20
8.0	27.2	21.3
9.0	0.81	0.13

It follows from these figures that the actual acidity of the medium in itself is not the natural cause of the germination of the seeds under investigation, and that in sunflower roots there are substances capable to cause the germination of *Orobanche Cumana* seeds to a considerable extent independently of the actual acidity of the medium. The Saratov *Orobanche Cumana* did not figure in our experiments, because we could not get hold of its seeds. In comparing the data set forth in the present paper with those on the germination of the Saratov *Orobanche Cumana*, the idea suggests itself that the latter is a special ecotype, although, judging from its relation to the sunflower 'Saratovsky № 169', it belongs to the race *A*.

Consequently, our principal conclusions regard the races *A* and *B* growing parasitically on sunflower in the Central Black Soil Region and the Regions of Kuban and Don.

The discovered dependence of the germination of *Orobanche Cumana* seeds upon *pH* and the stimulator was fully corroborated under soil conditions.

Notwithstanding the fact that the reaction of the soil medium of our station is weakly alkaline, the seeds of *Orobanche Cumana* germinated in the soil so vigorously under the influence of the root extract that the sunflower 'Saratovsky № 169' sown after they had perished, was not attacked. Six small pots of 500 cm^3 were filled with soil; 0.5 g of *Orobanche Cumana* seeds were introduced into each of them and mixed thoroughly with the soil. Four of these pots were moistened with the root extract of the sunflower 'Saratovsky № 169', the other two were used as a control, i. e. were moistened with water. The pots were watered four times at an interval of 3 days, 150 cm^3 of the extract being used each time. In order to ensure complete germination of the seeds the interval betwen the 3rd and the 4th watering was 2 weeks, and between the 4th watering and the drying up of the soil — 3 weeks. The pots were then dried during 2 weeks in order to kill the seedlings of *Orobanche Cumana*. When all the six pots had been dried, the sunflower 'Saratovsky № 169' was sown in them. In a month the sunflower roots were washed and examined. The results were as follows: in the control (average for two pots) 82 specimens of *Orobanche Cumana* were found on the roots. In the remaining four pots, which were treated with the root extract, *Orobanche Cumana* did not attack the roots. These figures can not be interpreted as a result of the soil medium having become weakly acid under the influence of the root extract, because the buffer capacity of the soil was great enough.

Conclusions

1. The seeds of *Orobanche Cumana* Wallr. can germinate without the root secretions of its host. This is true in reference to both races *A* and *B*.

2. In the sunflower roots a substance stimulating the germination of *Orobanche Cumana* seeds is present. This substance is thermostable and readily soluble in water.

3. The actual acidity of the medium is not the natural cause of the germination of *Orobanche Cumana* seeds. In the presence of the stimulator the seeds germinate even when *pH* is unfavourable, although less vigorously.

4. The action of the stimulator of the sunflower root extract in the soil medium is rather effective. Thus, it will be probably possible to combat the parasite in question by introducing the stimulator in some form or other into the soil.

In conclusion it is necessary to point out that the work on the present subject as regards the germination of *Orobanche Cumana* seeds on the cellular contents of the sunflower roots was started by the author as far back as 1929 under the personal guidance of A. Ničiporovič, former head of the Department of Applied Botany of the North Caucasian Regional Experimental Station. Later on, the present work was greatly helped forward by A. Richter, Member of the Academy.

Station for Combating
the Sunflower Parasite *Orobanche Cumana*
Rostov-on-Don

Received
27. XII. 1933.

ЗООЛОГИЯ

В. П. ПОСПЕЛОВ

ИМАГИНАЛЬНАЯ ДИАПАУЗА И БЕСПЛОДИЕ У БАБОЧЕК

(*Представлено академиком С. А. Зерновым 21 I 1934*)

Под именем имагинальной диапаузы подразумевается продолжительная задержка насекомых на стадии имаго в неполовозрелом состоянии.

Эта неполовозрелая стадия описана Поспеловым (1910) у представителей различных отрядов насекомых (*Orthoptera, Rhynchota, Coleoptera, Lepidoptera, Diptera*) под именем ювенальной стадии. Позднее стадия эта описывалась как период перед яйцекладкой (Bodenheimer, 1926) и как стадия постметабольного развития (Eidmann, 1931).

Ювенальная стадия в одних случаях является кратковременной, и насекомые по выходе из куколки быстро созревают, причем обычно пользуются так называемым дополнительным питанием.

У бабочек такое дополнительное питание возможно лишь в группе, имеющей хоботок, куда относятся дневные бабочки, ночницы, бражники, огневки, тогда как представители коконопрядов, волнянок и шелкопрядов, как не имеющие хоботка, неспособны к дополнительному питанию. Вместе с тем у них не бывает и ювенальной стадии, так как они выходят из куколок с значительно развитыми и снабженными желтком яйцами.

В других случаях, ювенальная стадия имеется у насекомых и длится продолжительное время. Например бабочки пестрой многоцветницы (*Vanessa polychloros*) по выходе из куколки остаются в ювенальной стадии в течение всего лета, осени и зимы, до весны следующего года. Бабочки проводят этот период в различных защищенных от неблагоприятных метеорологических влияний местах. Весной следующего года бабочки созревают. В этом случае, как и у многих жуков из семейства долгоносиков, короедов, божьих коровок, период ювенальной стадии совпадает с периодом имагинальной диапаузы.

При этом, недоразвитое состояние яичников сопровождается сильным развитием жирового тела. Брюшко бабочки многоцветницы в этот период представляется вздутым и заполненным массивными лопастями жирового тела, в котором едва заметны тонкие прозрачные яйцевые трубочки. Строение клеток жирового тела в этот период также представляет характерные особенности.

Протоплазма клеток вместо жировых вакуоль является набитой тельцами различной величины, имеющими вид или цилиндров с закругленными углами, или яйцевидных телец. Тельца эти появляются у гусениц в последние дни перед окуклением. Вначале тельца скопляются около ядра и имеют вид округлых зерен. При дальнейшем развитии тельца или получают кристаллоидную форму, или разрастаются в виде крупных шаров, в которых обособляется оболочка и образуются дочерние тельца по типу эндогенного образования спор внутри сумок у некоторых дрожжей.

При процессе наполнения яиц желтком происходит растворение телец в клетках жирового тела, причем потоки мелкозернистой массы, красящейся так же, как содержимое телец, текут по направлению к яйцевым трубочкам.

Внутри крупных желточных шаров происходит при этом такое же эндогенное дробление, как и в жировом теле, причем в желточных шарах содержимое телец принимает вид ахроматинового веретена с обособляю-

щимися по его полюсам дочерними звездами. Хромозомы этих дочерних звезд превращаются в дочерние тельца желточных шаров.

Связь кристаллоидных телец в жировом теле с образованием желтка в яйцах дает возможность высказать мнение, что они представляют собою отложение запасного вещества, близкого к желтку (Поспелов, 1910).

Позднее Голланд (1913 г.) описал эти тельца у крапивницы (*Vanessa urticae*) как кристаллоиды, образованные смесью вторичных альбумоз и пептонов.

Но способность этих телец к эндогенному размножению, а также внешнее сходство их с тельцами, описанными Бухнером у кокцид как дрожжевидные симбионты, дала основание отнести их к дрожжевидной стадии гриба, живущего в сожительстве с жировым телом бабочек (Поспелов, 1922).

На то, что желточные шары представляют из себя элементы со свойствами живых организмов, дает указания Гольджи (1926), описывающий в них внутренний цитоплазменный слой и наружную оболочку, а также описывающий стадии деления желточных шаров, по типу кариокинеза.

Взаимоотношение между резервными веществами в жировом теле и накоплением желтка в яйцах подтверждается явлениями дегенерации яиц у бабочек в начале ювенальной стадии, причем эта дегенерация постигает яйца, расположенные в нижних частях яйцевых трубочек (Поспелов, 1910). Симбионтные тельца в жировом теле в этот период достигают своего наибольшего развития. Наоборот, после зимовки у таких бабочек, как *Vanessa polychloros*, *Vanessa urticae*, наблюдается растворение телец в жировом теле, которые и служат для образования желтка в яйцах.

В том случае, когда ювенальная стадия наблюдается у бабочек, не зимующих в этой стадии, как например у лугового мотылька (*Loxostege sticticalis*), мертвой головы (*Manduca atropos*), совки-гаммы (*Phytometra gamma*), развитие бабочек протекает различно в первой и во второй генерации.

Бабочки лугового мотылька 1-й генерации, развивающиеся из зимовавших гусениц, недолго остаются в ювенальной стадии. Яйца у них оказываются более развитыми, чем у бабочек летней генерации. В жировом теле преобладают округлые тельца и капли жира над кристоллоидными тельцами. Кроме того, и дополнительное питание нектаром цветов является в это время обеспеченным. При этих условиях быстро идет растворение жирового тела и созревание яиц.

Наоборот, у бабочек 2-й генерации, прошедших быстрое развитие в стадии куколки под действием высокой температуры и сухости, яйца в яйцевых трубочках оказываются слабо развитыми, жировое тело наполнено тельцами в кристаллоидной форме. В случае сухой жаркой погоды нектарники цветов бывают в это время лишены нектара, и бабочки, не имея возможности питаться нектаром цветов в местах своего отрождения, остаются бесплодными. Такое бесплодное состояние может длиться месяц и более, после чего бабочки исчезают, не оставивши потомства. Часть их перелетает в более влажные места по берегам рек или в районы, где в это время выпадают осадки. Замечено, что в таких районах скопляется значительное количество бабочек, дающих здесь начало второму поколению гусениц.

Если для бабочек 2-й генерации неблагоприятным фактором является засушливая погода, то для бабочек 1-й генерации оказывается губительной дождливая, прохладная погода, при которой созревание яиц задерживается, а вместе с тем идет дегенерация яйцевых трубочек и жирового тела, а также гибель самих бабочек.

Сырая погода не останавливает спаривания бабочек. Во многих случаях наблюдается повторное спаривание, приводящее к накоплению 6—7 и более сперматофоров в совокупительной сумке, которая получает вид вздутия, выдающегося снаружи тела.

Сперматофоры, после опорожнения из них семени в семеприемник, не имеют обычного для бабочек вида прозрачных бутылочек, а представляются проросшими белой тканью из переплета грубых волокон, напоминающих склероций гриба. В некоторых случаях в поверхностном слое таких сперматофоров развиваются мицелий и органы плодоношения гриба в виде конидий и хламидоспор.

При посеве на сусло-агар удалось получить из таких сперматофоров культуру гриба из гифомицетов типа гриба *Endomyces*, по характеру мицелия и органов плодоношения, совершенно соответствующего грибу, наблюдавшемуся внутри сперматофоров.

На картофельном агаре, а также на фасоли, культура почти сплошь состояла из конидий типа цилиндров с закругленными углами, которые наблюдаются в жировом теле у бабочек.

Также и из жирового тела гусениц *Feltia segetum* Schiff удалось получить культуру, состоящую из кристаллоидных телец того же типа, который наблюдается в жировом теле.

Как в культуре из жирового тела, так и в культуре из сперматофоров, кроме конидий типа кристаллоидных телец наблюдались крупные округлые и овальные клетки с дочерними тельцами внутри, напоминающие тельца с оболочкой и эндогенным образованием дочерних телец внутри жировых клеток.

Описанные опыты дают основание сделать заключение, что гриб типа *Endomyces* является симбионтом лугового мотылька и ряда других бабочек. Конидии его играют роль при накоплении резервных веществ в жировом теле и в желтке яиц. Тот же гриб входит в состав выделения придаточных половых желез самца, примешивающегося к спермиям при оплодотворении. Внутри сперматофоров элементы гриба частью растворяются, а частью образуют плотную сетку волокон по типу склероциев. Во влажную погоду происходит в поверхностных отделах сперматофоров образование мицелия и органов плодоношения гриба типа *Endomyces*, который в этом виде является паразитом и вызывает дегенерацию жирового тела и части яйцевых трубочек.

Зоологический институт
Академии Наук. Ленинград.

Поступило
21 I 1934.

ZOOLOGY

IMAGINAL DIAPAUSE AND STERILITY OF BUTTERFLIES

By V. POSPELOV

(*Communicated by S. Zernov, Member of the Academy, 21. I. 1934*)

SUMMARY

As imaginal diapause is described the long rest in the imaginal stage of certain insects, which have immature genital products, at the beginning of the imaginal stage. This period was called the juvenal stage (Pospelov, 1910). Many insects of the orders *Orthoptera*, *Rhynchota*, *Coleoptera*, *Diptera*,

and *Lepidoptera*, the families *Nymphalidae*, *Sphingidae*, *Noctuidae* and *Pyralidae*, which have a well developed proboscis, pass through this stage. The butterflies *Vanessa polychloros* and *Vanessa urticae* remain in this stage during summer, autumn, and winter till the next spring, when the butterflies awake from their long rest and begin to feed on the nectar of flowers. At this time teir genital products begin to develop.

The fat body of these butterflies during the whole period of imaginal diapause is greatly developed, interlaced with tracheal branches, and filled with the reserve material in the form of cylindrical bodies, which were described as crystalloid bodies (Pospelov, 1910), and are probably the conidia of symbiotic fungi.

These crystalloid and yeastlike bodies multiply in the fat cells and accumulate reserve products resemling yolk. After the period of diapause, these bodies lose their vitality, are dissolved, and serve as food for the developing eggs.

The second generation of certain moths, as *Loxostege sticticalis* and *Phytometra gamma*, which emerge from pupae with immature genital products, have no ability to remain in winter in the imaginal stage. Under favourable conditions, namely in moist and warm weather, they readily attain maturity and lay eggs. On the contrary, in hot and dry weather they can not reach maturity and perish without laying eggs.

The moths of the first generation of the same species usually develop under favourable temperature and moisture conditions and can feed on the nectar of flowers. Under these conditions they lay a great quantity of eggs, but in cold and moist weather in spring they develop slowly, their ovaries and fat bodies degenerate, and in the spermatophores, which are accumulated after the fecondation in their Bursa copulatrix, develop the hyphae, conidia, and chlamydospores of a fungus of the type *hyphomycetes*.

In the culture on the Molish agar, from such spermatophores a woolly growth of the mycelium of the fungus *Endomyces* with the same type of conidia and chlamydospores was obtained which was observed in the spermatophores. These conidia are cylindrical and resemble the cylindrical bodies in the fat cells. A culture of yeastlike and cylindrical conidia of the same type was also obtained from the fat body of the larvae of *Feltia segetum*. The author concludes that the fungus *Endomyces* is a symbiotic organism of certain *Lepidoptera*, which lives in the fat body and accumulates the reserve products, but under unfavourable conditions it is transformed into a parasite of its host.

Zoological Institute
of the Academy of Sciences. Leningrad.

Received
21. I. 1934.

ЗООЛОГИЯ

С. А. ЧЕРНОВ

К СИСТЕМАТИКЕ И РАСПРОСТРАНЕНИЮ *AGKISTRODON* (*OPHIDIA*) В СОВЕТСКОМ СОЮЗЕ

(*Представлено академиком С. А. Зерновым 26 XII 1933*)

Вопрос о систематическом положении и географическом распространении представителей ядовитого рода *Agkistrodon*, встречающихся на территории Союза и сопредельных с ним стран, неоднократно привлекал внимание герпетологов. На интересующей нас территории Штраух (1)

описывал три вида *Agkistrodon* [*Trigonocephalus halys* (Pall.), *T. intermedius* n. sp. и *T. blomhoffii* Schleg.]. Никольский (2) приводил один вид с тремя подвидами [*Ancistrodon halys halys* (Pall.), *A. halys intermedius* (Str.) и *A. halys caucasicus* subsp. nov.]. Werner (3) — два вида [*Ancistrodon halys* (Pall.) и *A. blomhoffii intermedius* (Str.)] и, наконец, в самое последнее время Rendahl (4), относящий всех палеарктических щитомордников к одному виду *Ancistrodon halys* (Pall.), — четыре подвида [*A. halys halys* (Pall), *A. h. intermedius* (Str.), *A. halys caucasicus* Nik. и *A. halys stejnegeri* subsp. nov.*]

Исследование 380 экземпляров щитомордников, хранящихся в Герпетологическом отделении Зоологического института Академии Наук СССР, и критический анализ литературы привели нас к выводу, что: 1. Сибирские и монгольские щитомордники, относимые ранее к подвиду *A. halys intermedius* (Str.), как внешней морфологией, так своей биологией и историей, должны быть выделены в самостоятельный подвид. Так как Паллас описал *Coluber halys* (= *A. halys*) из области верхнего Енисея, то именно этому подвиду должно быть присвоено название *A. halys halys* (Pall.). 2. Большая часть щитомордников, известная ранее как *A. halys halys* (Pall.) и распространенная от восточного берега Каспийского моря и устья Волги на восток до восточного Казакстана, должна быть так же выделена как особый подвид. Этому подвиду должно быть присвоено название данное в 1831 г. Эйхвальдом щитомордникам с полуострова Мангышлак, т. е. *A. halys caraganus* (Eichw.). 3. На территории Союза, таким образом, распространены следующие 5 подвидов двух видов щитомордников: 1) *Agkistrodon halys halys* (Pall.), 2) *A. halys caucasicus* Nik., 3) *A. halys caraganus* (Eichw.), 4) *A. halys intermedius* (Str.) и 5) *A. blomhoffii ussuriensis* Emelianov.

Ниже мы приводим весьма краткие описания этих форм с указанием их географичеокого распространения, надеясь в ближайшем будущем посвятить палеарктическим *Agkistrodon* более подробную статью.

1. **Agkistrodon halys halys** (Pall. 1776)

1776 — *Coluber halys* Pallas, Reise d. versch. Prov. Russ. Reich, Bd. III S. 703.
1916 — *Ancistrodon halys halys* Никольский, Фауна России, Reptilia, том 2, стр. 267 (part.).
1916 — *Ancistrodon halys intermedius* Никольский, Фауна России, Reptilia, т. 2, стр. 276 (part.).
1933 — *Ancistrodon halys intermedius* Rendahl, Arkiv för Zoologi, Bd 25A, № 8, S. 15.

Terra typica: Lugaskoi Sawod, oberes Jenissei-Gebiet.**

Чешуя в 23 ряда (очень редко 21 и 25); брюшных щитков от 155 до 187 (в среднем 166); подхвостовых щитков от 31 до 56 (в среднем 44) пар. Верхнегубных 7—9 с каждой стороны. Цвет верхией стороны туловища от темно-бурого (почти черно-бурого) до светло-оливково-серого. Рисунок — поперечные темные полосы, разделенные узкими, светлыми

* Размер сообщения вынуждает нас ограничиться перечислением только этих авторов.

** Никольский и Rendahl ошибочно считают t. typ. этой формы „Saltan-murat in Wolga infer.". Книга в которой Pallas впервые описывает своего *Coluber halys* посвящена путешествию „in ostlichen Sibirien und bis in Daurien".

промежутками. Темная полоса, идущая по бокам головы, сверху очерчена узкой светлой полоской.

Распространение: от реки Зеи, через Монголию и южную Сибирь на запад приблизительно до 74° восточной долготы.

2. **Agkistrodon halys caucasicus** Nik. 1916

1916 — *Ancistrodon halys caucasicus* Никольский, Фауна России, Reptilia том 2, стр. 274.
1933 — *Ancistrodon halys caucasicus* Rendahl, Arkiv för Zoologi, Bd 25A, № 8, p. 11.
1933 — *Ancistrodon halys persicus* Rendahl, Arkiv för Zoologi, Bd 25A, № 8, S. 12.

Terra typica: Ленкоранский уезд.

Очень похож на *Agkistrodon halys halys* (Pall.), от которого отличается главным образом меньшим количеством брюшных (от 149 до 162) и подхвостовых (от 33 до 45 пар) щитков. Окраска и рисунок на теле, в основном, как у *A. halys halys*.

Распространение: лесистые и каменистые места юго-восточного Азербайджана и северной Персии.

3. **Agkistrodon halys caraganus** (Eichw. 1831)

1831 — *Trigonocephalus caraganus* Eichwald, Zoologia Specialis Bd 3, S. 170.
1916 — *Ancistrodon halys halys* Никольский, Фауна России, Reptilia, том 2, стр. 267 (part.).
1931 — *Ancistrodon halys paramonovi* Никольский, Збірник Праць Зоол. Музею ВУАН, № 10, стр. 115.

Terra typica: „Ora orientali caspii maris Tjuk-karaganensi".

От *A. halys halys* (Pall.) отличается меньшим количеством брюшных, (от 143 до 168, в среднем 157) и подхвостовых (от 33 до 43, в среднем 39) щитков, более светлой окраской, большей узостью и неровностью темных поперечных полос на спине, сравнительно меньшей величиной межносовых щитков и обычно несколько приподнятым кверху кончиком морды.

Распространение: распространен только в пределах Союза от устья Волги на восток до восточного Казакстана. Живет в каменистых, глинистых, реже в песчано-глинистых степях и в горах.

4. **Agkistrodon halys intermedius** (Str. 1868)

1868 — *Trigonocephalus intermedius* Штраух, Труды 1-го съезда русских естествоиспытателей, стр. 294.
1916 — *Ancistrodon halys intermedius* Никольский, Фауна России, Reptilia, том 2, стр. 276 (part.).
1929 — *Ancistrodon halys intermedius* Емельянов, Записки Владивостокского отдела РГО, том III, вып. I, стр. 130.
1933 — *Ancistrodon halys stejnegeri* Rendahl, Arkiv för Zoologi, Bd 25A, № 8, S. 18 (part).

Terra typica:* Амур, Хинган, Остров Иессо.**

* Stejneger terra typica этой формы неправильно считает Gouvern. Irkutsk; эту же ошибку повторяет и Rendahl.

** Как указывалось неоднократно разными авторами, экземпляр с острова Иессо, хранящийся в ЗИН, в действительности происходит с материка; возможно, что он добыт в окрестностях Владивостока. На острове Иессо эта форма не встречается.

Отличается от *A. halys halys* (Pall.) главным образом меньшим количеством брюшных (от 151 до 165, в среднем 157) и подхвостовых (от 33 до 47, в среднем 40) щитков, всегда резко выраженной поперечной полосатостью тела и большей узостью светлых промежутков между темными широкими полосами, отсутствием над темной полосой, идущей по бокам головы, узкой светлой полоски.

Распространение: тайга и густые заросли леса Дальневосточного края, Манчжурии и Кореи. В коллекциях ЗИН есть голова с частью туловища, добытая в окрестностях Порт-Артура. Возможно, что эта форма распространена еще южнее.

5. **Agkistrodon blomhoffii ussuriensis** Emelianov 1929

1916 — *Ancistrodon halys intermedius* Никольский, Фауна России, том 2, стр. 276 (part.).
1929 — *Ancistrodon blomhoffii ussuriensis* Емельянов, Записки Владивостокского отдела РГО, том III, вып. I, стр. 123, фиг. 38, 39, 40 и 41.
1933 — *Ancistrodon halys stejnegeri* Rendahl, Arkiv vör Zoologi, Bd 25A, № 8, S. 18 (part.).

Terra typica: река Сучан.

Typus: № 125/46 Владивостокского музея, leg.: П. М. Правдин, 1927.

Чешуя вокруг тела в 21 (очень редко в 23) ряд; брюшных щитков от 145 до 166 (в среднем 152), подхвостовых от 36 до 51 (в среднем 45) пар. Цвет верхней стороны тела буро-серый, коричневатый или почти черный. По бокам тела ряд крупных округлых эллиптических пятен более светлых внутри. Снаружи эти пятна окружены темным, почти черным, часто не замкнутым кольцом. Под этим пятнами, на границе с брюшными щитками, очень часто ряд значительно более мелких, отороченных белым, более или менее ромбических, темных, почти черных пятен. Нижняя сторона тела темная.

Распространение: Дальневосточный край (на север до устья реки Амура и на запад до реки Аргунь), Манчжурия и северная Корея. Живет в более или менее открытых, покрытых травой и низким кустарником местах; встречается также на рисовых полях и болотах.

Зоологический институт
Академии Наук. Ленинград.

Поступило
26 XII 1933.

ZOOLOGY

ON THE SYSTEMATICS AND DISTRIBUTION OF *AGKISTRODON (OPHIDIA)* IN THE SOVIET UNION

By S. ČERNOV

(*Communicated by S. Zernov, Member of the Academy, 26. XII. 1933*)

The problem of the systematics and geographical distribution of the representatives of *Agkistrodon*, genus of venomous snakes occurring on the territory of the USSR and the neighbouring countries, has repeatedly attracted the attention of herpetologists. On the territory in question Strauch (1) described three species of *Agkistrodon* [*Trigonocephalus halys*

(Pall.), *T. intermedius* n. sp. and *T. blomhoffii* Schleg.]. Nikolski (2) mentions one species with three subspecies [*Ancistrodon halys halys* (Pall.), *A. halys intermedius* (Str.), and *A. halys caucasicus* subsp. nov.]. Werner (3) described two species [*Ancistrodon halys* (Pall.) and *A. blomhoffii intermedius* (Str.)] Finally, Rendahl (4), who refers all the palaearctic moccasins to one species *Ancistrodon halys* (Pall.), quite recently described four subspecies [*A. halys halys* (Pall.), *A. h. intermedius* (Str.), *A. halys caucasicus* Nik., and *A. halys stejnegeri* subsp. nov.]. *

An investigation of 380 specimens of moccasins in the possession of the hepretological department of the Zoological Institute of the Academy of Sciences of the USSR and a critical analysis of the literature on the subject have lead us to the following conclusions: 1. The Siberian and Mongolian moccasins, formerly referred to the subspecies *A. halys intermedius* (Str.) and differing from the Far-Eastern *A. h. intermedius* in their external morphology as well as biology and history, must be regarded as constituting an independent subspecies. Inasmuch as Pallas described *Coluber halys* (= *A. halys*) from the region of the upper Yenisei, this particular species must be assigned the name of *A. halys halys* (Pall.). 2. The greater part of moccasins, called formerly *A. halys halys* (Pall.) and distributed from the eastern coast of the Caspian Sea and the mouth of the Volga to Eastern Kazakstan, must be also regarded as constituting a separate subspecies. This subspecies must be assigned the name given in 1831 by Eichwald to moccasins from the Mangyshlak peninsula, i. e. *A. halys caraganus* (Eichw.). 3. Thus, on the territory of the Union there occur the 5 following subspecies of two species of *Agkistrodon*: 1) *Agkistrodon halys halys* (Pall.), 2) *A. halys caucasicus* Nik., 3) *A. halys caraganus* (Eichw.), 4) *A. halys intermedius* (Str.), and 5) *A. blomhoffii ussuriensis* Emelianov.

A very short description of these forms together with their geographical distribution is given below. We hope, however, to deal with the palaearctic *Agkistrodon* more in detail before long.

1. Agkistrodon halys halys (Pall. 1776)

1776— *Coluber halys* Pallas, Reise d. versch. Prov. Russ. Reich, Bd III, S. 703.
1916— *Ancistrodon halys halys* Nikolski, Faune de la Russie, Reptiles, v. 2, p. 267 (part.).
1916 — *Ancistrodon halys intermedius* Nikolski, Faune de la Russie, Reptiles, v. 2, p. 276 (part).
1933— *Ancistrodon halys intermedius* Rendahl, Arkiv för Zoologi, Bd 25A, № 8, S. 15.

Terra typica: Lugaskoi Sawod, oberes Jenissei Gebiet.**

Scales in 23 rows (very seldom 21 or 25); 155—187 ventrals (average 166); 31—56 pairs of subcaudals (average 44). 7—9 supralabials on each side.

Upper side of body varying in colour from dark brown (almost black brown) to light olive gray. Marking — dark crossbands with light narrow

* We do not extend the list of authors for want of space.

** Nikolski and Rendahl's statements to the effect that t. t. of this form is 'Saltan-murat in Wolga infer', are erroneous. The book in which Pallas describes his *Coluber halys* for the first time is devoted to travels 'in ostlichen Sibirien bis in Daurien'.

interspaces between. Dark band along sides of head is bordered from above with a light narrow band.

Distribution: from the river Zeja over Mongolia and South Siberia to 74° of east longitude.

2. **Agkistrodon halys caucasicus** Nik. 1916

1916 — *Ancistrodon halys caucasicus* Nikolski, Faune de la Russie, Reptiles, v. 2, p. 274.
1933 — *Ancistrodon halys caucasicus* Rendahl, Arkiv för Zoologi, Bd 25A, № 8, S. 11.
1933 — *Ancistrodon halys persicus* Rendahl, Arkiv för Zoologi, Bd 25A, № 8, S. 12.

Terra typica: Lenkoran district.

Very similar to *Agkistrodon halys halys* (Pall.) from which it differs mainly by a smaller number of ventrals (from 149 to 162) and subcaudals (from 33 to 45 pairs). Colouring and marking of body in the main the same as those of *A. halys halys*.

Distribution: wooded and rocky places of South-Eastern Azerbaijan and Northern Persia.

3. **Agkistrodon halys caraganus** (Eichw. 1831)

1831 — *Trigonocephalus caraganus* Eichwald, Zoologia Specialis, Bd 3, S. 170
1916 — *Ancistrodon halys halys* Nikolski, Faune de la Russie, Reptiles, v. 2, p. 267 (part.).
1931 — *Ancistrodon halys paramonovi* Nikolski, Travaux du Musée Zoologique de l'Acad. des Sci. de l'Ukraïne, № 10, p. 115.

Terra typica: 'Ora orientali caspii maris Tjuk-karaganensi'.

Allied to *A. halys halys* (Pall.) from which it differs by a smaller number of ventrals (from 143 to 168, average 157) and subcaudals (from 33 to 43, average 39), a lighter colouring, narrower and more irregular dark crossbands on the back, comparatively smaller internasals and usually a somewhat raised tip of the snount.

Distribution: occurs only within the Union, from the mouth of the Volga to East Kazakstan. Lives in rocky, clayey, less often in sandy-clayey steppes and in mountains.

4. **Agkistrodon halys intermedius** (Str. 1888).

1868 — *Trigonocephalus intermedius* Strauch, Trudy Perv. Siezda Russk Yestestv., p. 294.
1916 — *Ancistrodon halys intermedius* Nikolski, Faune de la Russie, Reptiles, v. 2, p. 276 (part.).
1929 — *Ancistrodon halys intermedius* Emelianov, Zapiski Vladivostok. Otdela Russk. Geogr. O-va, v. III, section 1, p. 130.
1933 — *Ancistrodon halys stejnegeri* Rendahl, Arkiv för Zoologi, Bd 25A, № 8, S. 18 (part.).

Terra typica: * the Amur, Khingan, the Island of Iesso.**

* Stejneger's statement to the effect that t. t. of this form is the Irkutsk government is erroneous; Rendahl repeats this mistake.

** As has been repeatedly pointed out by various authors, the specimen from Iesso (now in the possession of the Zoological Institute) is in reality from the continent; probably is was found near Vladivostok. In the island of Iesso this form does not occur

Allied to *A. halys halys* (Pall.) from which it differs chiefly by a smaller number of ventrals (from 151 to 165, average 157) and subcaudals (from 33 to 47, average 40), always well-marked crossbands, narrow light interspaces between dark broad bands, and no narrow light band over the dark band along sides of head.

Distribution: Siberian forests and those of the Far-Eastern Region, Manchuria, and Chosen. In the collections of the Zoological Institute there is a head with part of the body found near Port Arthur.

It is possible that this form occurs still farther south.

5. **Agkistrodon blomhoffii ussuriensis** Emelianov 1929

1916 — *Ancistrodon halys intermedius* Nikolski, Faune de la Russie, Reptiles, v. 2, p. 276 (part.).

1929 — *Ancistrodon blomhoffii ussuriensis* Emelianov, Zapiski Vladivostok. Otdela Russk. Geogr. O-va, v. III, section 1, p. 193, figs 38, 39, 40, and 41.

1933 — *Ancistrodon halys stejnegeri* Rendahl, Arkiv för Zoologi, Bd 25A, № 8, S. 18 (part.).

Terra typica: the river Suchan.

Type: № 125/46 of the Vladivostok Museum, collected by P. Pravdin, 1927.

Scales round the body in 21 (very seldom 23) rows. From 145 to 166 ventrals (average 152) and from 36 to 51 pairs of subcaudals (average 45). Upper part of body browny-gray, brownish, or almost black. On sides of body a row of large roundish elliptical spots lighter inside. Outside, these spots are surrounded by dark, almost black, often incomplete rings. Under these spots, close to ventral scuta, there is often a row of considerably smaller, more or less rhombic, dark, almost black spots bordered with white. Lower side of body dark.

Distribution: the Far-Eastern Region (up to the mouth of the Amur in the North and the Argun in the west), Manchuria, and North Chosen. Lives in more or less open places overgrown with grass and low brushwood; occurs also in rice fields and marshes.

Zoological Institute
of the Academy of Sciences.
Leningrad.

Received
26. XII. 1933.

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА — REFERENCES

[1] А. Штраух. Труды 1-го съезда русских естествоиспытателей, стр. 293, 1868. Strauch. Trudy Perv. Siezda Russk. Yestestv., p. 293, 1868. — Ibid. Die Schlangen d. Russ. Reichs, S. 231, 1873. [2] А. Никольский. Фауна России. Reptilia. т. 2, стр. 266, 1916. A Nikolski. Faune de la Russie. Reptiles. v. 2, p. 266, 1916. [3] Werner. Archiv für Naturgeschichte. Abt. A, H. 8, S. 224, 1922. [4] H. Rendahl. Arkiv. för Zoologi. Bd 25A, № 8, 1933.

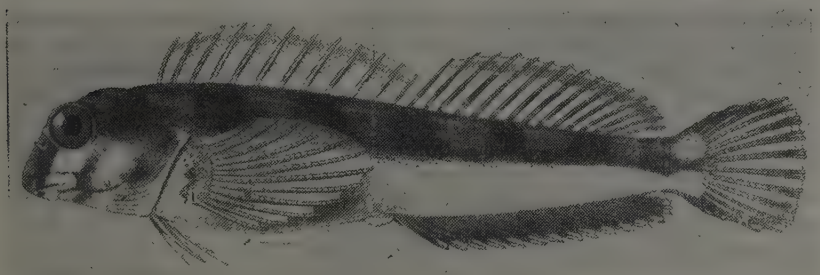
ЗООЛОГИЯ

Е. П. СЛАСТЕНЕНКО

НОВЫЙ ВИД МОРСКОЙ СОБАЧКИ ИЗ ЧЕРНОГО МОРЯ *BLENNIUS KNIPOWITSCHI* SP. N.

(*Представлено академиком С. А. Зерновым 3 XII 1933*)

Для Черного моря в русской литературе указано 8 видов морских собачек — *Blennius macropteryx*, *Bl. gattorugine*, *Bl. galerita*, *Bl. melanio*, *Bl. tentacularis*, *Bl. sanguinolentus*. *Bl. sphinx* и *Bl. pavo*. Из них, как показали наши исследования, *Bl. macropteryx* является весьма сомнительным видом, так как все экземпляры, определенные как *Bl. macropteryx*, в материалах Академии Наук СССР, Севастопольской биологической станции, оказались молодыми экземплярами в большинстве случаев *Bl. galerita*, реже



Bl. sphinx. *Bl. gattorugine* не обнаружен в настоящее время, указания же на его присутствие в Черном море при просмотре материалов Академии Наук СССР, Севастопольской биологической станции и др., показали, что за *Bl. gattorugine* принимали другую форму, отличную от последней, которую автор опишет как новый вид для Черного моря — *Bl. ponticus* — в работе о морских собачках Черного моря. *Bl. melanio* не обнаружен; возможно, что этого вида здесь нет; остальные встречаются повсеместно.

Просматривая большой материал Азовско-черноморской экспедиции проф. Н. М. Книповича, я обнаружил в одной пробе (ст. № 234, раб. 1563, 19 VI 1924 г., Севастополь, у Панайотовой бухты) собранных сачком два экземпляра морской собачки, которые резко бросаются в глаза по своей характерной, довольно интенсивной, светло-желтой в нижней части тела и бурой с черными поперечными полосами в верхней, окраске, отличной от других форм *Blennius*. При более детальном просмотре установлено отсутствие надглазничных щупалец, что является особенностью этой формы, неизвестной ни для одной формы черноморских морских собачек. Эта интересная находка, как и другие, показывает, что состав ихтиофауны наших морей ещё не вполне изучен. К тому же, Черное море может обогащаться видами мигрирующими из Средиземного моря. Кроме материалов Азовско-черноморской экспедиции я просмотрел материалы Академии Наук СССР, Новороссийской и Севастопольской биологических станций. На последней имелись материалы и из Средиземного моря, Украинского отделения Азовско-черноморского научно-исследовательского института рыбного хозяйства в Одессе и Херсоне, Киевского университета, по сборам

К. Кесслера в половине прошлого столетия, и нигде не было обнаружено описываемой здесь формы *Bl. knipowitschi*. Настоящий вид морской собачки я называю в честь проф. Н. М. Книповича, которому мы многим обязаны в изучении морей СССР и в частности Черного.

Описание

В спинном плавнике 12 колючих и 15 мягких лучей, в анальном —17, в грудном —12, в брюшном —3. Зубов в верхней челюсти 22—24, в нижней 20—22 и кроме того по одному загнутому большому с каждой стороны. Надглазничные щупальца отсутствуют. Высота тела менее длины головы и укладывается в длине тела 5.8—6.0 раз, а длина головы только 5.0—5.3 раза в той же длине. Наименьшая высота тела равна длине рыла. Межглазничное пространство не вогнуто и в $1^1/_2$—2 раза меньше вертикального диаметра глаза. Диаметр глаза равен или слегка меньше длины рыла, последнее тупое, с почти вертикальным передним профилем. Ротовое отверстие на уровне вертикали задней половины глаза. Высота спинного плавника в два раза меньше высоты тела и колючая его часть слегка ниже мягкой, последняя с хвостовым плавником не соединяется. Вырезка между ними ясная. Начинается спинной плавник на уровне вертикали задней части operculum и основания брюшных плавников. Анальный плавник начинается на уровне начала мягкой части спинного плавника. Грудные плавники едва достигают до анального отверстия. Основание брюшных плавников над жаберной перепонкой и длина их в расстоянии *V—A* составляет 40%. Длина до 35 мм. Обнаружен на глубине 2 метров. При основании грудных плавников бурая точечная поперечная полоска, на подбородке 2—3 бурых полоски. Перепонки спинного плавника светлые, бесцветные, в верхней части плавника с черными точками, лучи их с такими же точками. Анальный плавник при основании желтоватого цвета, середина его черная в виде сплошной полоски вдоль плавника верхняя часть лучей свободна от перепонки и бесцветна. Нижняя половина тела светлая, желтоватого цвета, верхняя — темно-бурая с черными поперечными полосками.* Лучи грудных и анального плавников в черных точках, перепонки светлые. Между головой и телом ясная выемка. Вдоль края жаберной крышки идет ряд хорошо заметных пор.

Зоологический институт
Академии Наук. Ленинград.

Получено
3 XII 1933.

ZOOLOGY

A NEW BLENNIOID FISH, *BLENNIUS KNIPOWITSCHI* SP. N., FROM THE BLACK SEA

By E. SLASTENENKO

(*Communicated by S. Zernov, Member of the Academy, 3. XII. 1933*)

According to Russian ichthyologists there are 8 species of *Blennius* occuring in the Black Sea, viz.: *Blennius macropteryx*, *Bl. gattorugine*, *Bl. galerita*, *Bl. melanio*, *Bl. tentacularis*, *Bl. sanguinolentus*, *Bl. sphinx*, and *Bl. pavo*. While working up the subject, the author of the present paper became aware that *Bl. macropteryx* is scarcely to be looked upon as a distinct species, as all the specimens in the collections of the Academy of

* Описание сделано на спиртовом материале.

Sciences identified as *Bl. macropteryx* proved to be nothing else but young specimens either of *Bl. galerita* or of *Bl. sphinx.*

No *Bl. gattorugine* is found for the moment in the Black Sea; moreover, from the results of examining the material in the possession of the Academy of Sciences, of the Biological Station in Sebastopol, etc., it is safe to infer that all the writers who recorded this species as occuring in the Black Sea were unable to discriminate it and identified as *Bl. gattorugine* a quite different form, which the author is going to describe as a new species from the Black Sea — *Bl. ponticus* — in his paper on the blennies of the Black Sea. *Bl. melanio* has not been found either, and it is very probable that it does not occur in the Black Sea at all.

Other species are very common in the basin. While looking through the material gathered by the Expedition for the Study of the Black Sea and the Sea of Azov under the direction of Professor N. M. Knipowitch, the author discovered in a sample (St. № 234, 19 VI 1924, Sebastopol, near the Panayot Bay) two specimens of *Blennius* caught with a handnet. They attract attention because of a typical colouring which differentiates them from other forms of *Blennius*, their ventral surface being quite brightly light yellow and their upper surface brown with black crossbands. It appears from the results of a detailed examination that the supraocular filaments are absent, which is a distinctive caracter of this form of *Blennius* never seen in any other species as yet. This interesting discovery proved once more the fact that we have still but insuifficient knowledge of the fish population of our seas. Add to this that the fauna of the Black Sea may increase owing to migration from the Mediterranean. Besides the material gathered by the Expedition for the study of the Black Sea and the Sea of Azov, the present writer has also looked through materials kept in the collections of the Academy of Sciences and in those of the Biological stations at Novorossiysk and Sebastopol; the latter station is in possession of materials pertaining to the Mediterranean Sea and of those coming from the Ukrainian filiation of the Scientific Institute of Fisheries for the Black Sea and the Sea of Azov, at Odessa and at Kherson, as well as from the Kiev University (the material got from Kiev had been collected by K. Kessler in the middle of the last century). Notwithstanding all his efforts in search of specimens of the above-mentioned form of *Blennius* among all these materials, the writer has never succeeded in finding any. The writer gives this new species the name of *Bl. knipowitschi* in honour of Prof. N. Knipowitsch, to whom we are indebted for many important works which have contributed to enlarge our knowledge of the Russian papers, particularly of the Black Sea.

Description

Dorsal fin with 12 spinous and 15 soft rays; anal with 17 rays; pectoral with 12 rays; ventral with 3 rays. Upper jaw with 22—24 teeth, lower jaw with 20—22 teeth; besides them one large crooked tooth on each side and on each jaw. No supraocular filaments. Depth of body is less than length of head, being 5.8—6.0 of body length, while length of head is only 5.0—5.3 of body length. Least depth of body equals the length of snout. The interorbital space not concave, about $^2/_3$ or $^1/_2$ of the vertical diameter of eye. Diameter of eye as long as the length of snout or somewhat shorter. Snout blunt, its front profile almost vertical. Mouth aperture on the level of the vertical of the posterior part of eye. Height of dorsal fin about half the depth of body, its spinous part being a little lower than the soft one; the

latter is not connected with the caudal, the notch between these being well marked. Dorsal begins above the posterior part of operculum and of the base of ventrals. The anal begins below the end of the soft dorsal. Pectorals scarcely attain the vent. Base of ventral beneath the branchiostegal membrane; their length constitutes 40% in distance between *V* and *A*. Length of body up to 35 mm. The above described specimen has been found at a depth of 2 metres.

A dark brown dotted crossband at the base of the pectoral. Two or three dark brown bands on chin. Membranes of the dorsal — light, colourless; black dots on the upper part and rays of the dorsal. Base of the anal fin yellow; the middle part with a black uninterrupted band across, the upper colourless parts of rays being filiform. Ventral side of body light yellowish, upper side dark brown with six black crossbands. (This description is based upon specimens preserved in alcohol). Black dotted pectoral and anal rays, with light membranes. A quite distinct notch between head and body. A row of well-marked pores along the margin of preoperculum.

Zoological Institute
of the Academy of Sciences. Leningrad.

Received
3. XII. 1933

ХРОНИКА

НОВЫЕ ПОЧЕТНЫЕ ЧЛЕНЫ И ЧЛЕНЫ-КОРРЕСПОНДЕНТЫ АКАДЕМИИ НАУК СССР

На торжественном заседании Сессии Академии Наук СССР в Ленинграде 12 февраля с. г. избраны в почетные члены иностранные ученые: Фр. Гопкинс (физиология и биохимия), Туллио Леви-Чивита, Г. Г. Харди, Давид Хильберт, Карл Штермер (математика), Макс Борн, Эрвин Шрэдингер (физика) и русский ученый Н. М. Кижнер (химия); в члены-корреспонденты: иностранный ученый Вейнэ Таннер (геология), и русские ученые В. В. Голубев (математика), Б. А. Введенский и Д. Л. Талмуд (физика).

ANNOUNCEMENT

NEW HONORARY AND CORRESPONDING MEMBERS OF THE ACADEMY OF SCIENCES OF THE USSR

At the solemn sitting of the Academy of Sciences of the USSR in Leningrad on February 12 of the current year foreign the scientists Fr. Hopkins (physiology and biochemistry), G. H. Hardy, David Hilbert, Tullio Levi-Civitá, Karl Størmer (mathematics), Max Born, Erwin Schrödinger (physics), and Russian scientist N. Kižner (chemistry) were elected Honorary Members of the USSR Academy of Sciences; while the foreign scientist Wèinè Tanner (geology) and the Russian scientists V. Golubev (mathematics), D. Talmud, and B. Vvedenskij (physics) were elected Corresponding Members of the said body.

ПРИНИМАЕТСЯ ПОДПИСКА

НА

„ДОКЛАДЫ АКАДЕМИИ НАУК СССР“

(НОВАЯ СЕРИЯ)

с 1 января 1934 г. по 1 января 1935 г.

на год (36 выпусков) цена ..... 54 руб.

на полгода (18 выпусков) цена .. 27 руб.

«ДОКЛАДЫ» выходят ежедекадно (1, 11 и 21 каждого мес.)

Подписку и деньги направлять Сектору распространения Издательства Академии Наук Ленинград 53, В. О., Тучкова наб., 2, или сдавать доверенным, снабженным специальными удостоверениями

Напечатано по распоряжению Академии Наук СССР
21 февраля 1934 г.

Непременный секретарь академик *В. Волин*

Редакционная коллегия: академик А. А. Борисяк
академик С. И. Вавилов
академик А. А. Рихтер

Ответственный редактор академик-секретарь ОМЕН А. А. Борисяк

Редактор издания И. М. Эйзен. — Ученый корректор М. И. Стеблин-Каменский

Сдано в набор 10 февраля 1934 г. — Подписано к печати 21 февраля 1934 г.

72 стр. (289—360)

Формат бум. 72 × 110 см. — $4^1/_2$ печ. л. — 51 840 печ. зн. в л. Тираж 3000 + 175

Ленгорлит № 4013. — АНИ № 69. — Заказ № 2535

Типография Академии Наук СССР, В. О., 9 линия, 12

Цена 2 руб. 25 коп.

КОМПЛЕКТЫ

ИЗДАНИЯ

„ДОКЛАДЫ АКАДЕМИИ НАУК СССР“

(НОВАЯ СЕРИЯ)

за 1933 год

Шесть выпусков — 20 печ. листов

Цена 9 руб.